I.

Die Einwirkung von Semicarbazid auf Hydroxamsäuren.

II.

Die Synthese der α-Methyl, β-Phenylzimtsäure.

III.

Die Oxime des Benzalacetophenons.

Inaugural-Dissertation

Zur

Erlangung Der Doktorwürde

Der

Hohen Philosophischen Fakultät

Der

Universität Basel

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

vorgelegt von

Franz Fiedler

aus Bad Salzbrunn in Schles.

Breslau

Buchdruckerei H. Fleischmann

1912

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter.

Basel, den 4. Juli 1912.

Prof. Dr. R. Fueter, Dekan.

Dem Andenken

meiner unvergesslichen Mutter.

Meinem Vater

in herzlicher Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546706_0112

Vorliegende Arbeit wurde im zweiten chemischen Laboratorium der Universität ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn

Prof. Dr. H. Rupe

für die Anregung zu dieser Arbeit und seine bewährten Ratschläge meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

I.

Die Einwirkung von Semicarbazid auf Hydroxamsäuren.

F. Just[1]) stellte vor einer Reihe von Jahren fest, dass bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Methylphenylacetoxim und Diphenylacetoxim die = N.OH Gruppe als Hydroxylamin verdrängt und durch den Rest = $N.NHC_6H_5$ ersetzt wurde. Ein derartiger Ersatz der Oximgruppe ist seitdem noch öfter beobachtet worden, so von G. Ciamician und C. M. Zanetti[2]) und von Wilhelm Meister[3]) gelegentlich seiner Untersuchung über die Konstitution der Methazonsäure. Aehnlich wie Phenylhydrazin wirkt auch Semicarbazid auf Oxime.

So konnten Rupe und Kessler[4]) vor einiger Zeit mitteilen, dass bei der Einwirkung einer heissen Lösung von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid auf ein Mol. Gew. eines aliphatischen Isonitrosoketons nicht nur das normale Semicarbazon entsteht, sondern dass auch die Gruppe = N.OH als Hydroxylamin verdrängt und durch den Semicarbazidrest: $N.NH.CO.NH_2$ ersetzt wird. Es entstanden auf solche Weise Semicarbazone von Ketoaldehyden oder von Diketonen.

$$CH_3\,CO\,CH{:}NOH + 2\,NH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 = CH_3\cdot C(=N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 + NH_2\cdot OH + H_2O$$

[1]) B. 19, 1205.
[2]) B. 22, 1974 und 23, 1784.
[3]) B. 40, 3435.
[4]) B. 4', 4718 (1909).

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war nun diese Reaktion, also die Verdrängung der Isonitrosogruppe durch den Semicarbazidrest auch auf andere Verbindungen auszudehnen, um so die Grenzen kennen zu lernen, innerhalb deren eine derartige Wechselwirkung stattfindet.

Es wurden zunächst einige orientierende Versuche mit Benzamidoxim

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown\!\!= N\cdot OH,\end{matrix}$$

ausgeführt, es zeigte sich aber bald, dass ein Umtausch der Gruppe $= N\cdot OH$ gegen Semicarbazid hier durchaus nicht zu erreichen war, weder mit der freien Base noch mit dem Salz. Dagegen zeigte es sich, dass in der Benzhydroxamsäure

$$C_6H_5C\cdot OH \\ \quad\| \\ \quad N\cdot OH$$

die Isonitrosogruppe durch den Rest $= N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ ersetzt werden kann. Die Erwartung, dass dies eine allgemeine Reaktion der Hydroxamsäuren sei, hat sich aber nicht erfüllt. Im Gegenteil, es stellte sich heraus, dass nur wenige aromatische Hydroxamsäuren in diesem Sinne reagieren. Diese Umsetzung gelang nur schwierig und unvollkommen mit der Phenylessighydroxamsäure und gar nicht mit der Salicyl- und Zimthydroxamsäure. Dagegen gelang die Reaktion mit einer aliphatischen Verbindung, mit der Acethydroxamsäure.

Die Einwirkung von Semicarbazid auf Benzhydroxamsäure lässt sich durch die Formel wiedergeben:

$$\begin{matrix}C_6H_5C\cdot OH\\ \quad\|\\ \quad N\cdot OH\end{matrix} + H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 = \begin{matrix}C_6H_5C\cdot OH\\ \quad\|\\ \quad N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix} + NH_2OH$$

Beim Betrachten dieser Formel sieht man, dass der Körper nichts anderes ist, als die tautomere Form des Benzoylsemicarbazides:

$$\begin{matrix}C_6H_5C:O\\ \quad|\\ NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5C\cdot OH\\ \quad\|\\ N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2,\end{matrix}$$

indes zeigten unsere Untersuchungen, dass der von uns erhaltene Körper mit jenem durchaus identisch ist.

Schon seit langem kennt man eine grosse Anzahl eigentümlicher Verbindungen, die ihrer Eigenschaften wegen als Hydroxamsäuren bezeichnet werden. Sie sind als Einwirkungsprodukte von Hydroxylamin auf Säurechloride zuerst von Lossen[1]) und seinen Schülern erhalten worden. Der Verlauf dieser Reaktion kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$R \cdot CO \cdot Cl + NH_2OH = R \cdot CO \cdot NH \cdot OH + HCl.$$

Bei dem grossen Interesse, welches diese Verbindungen allseitig erregten, wurden indes bald weitere und auch bessere Methoden zu ihrer Darstellung gefunden. Jeanrenaud[2]) u. a. liessen Hydroxylamin auf Säureester bei Gegenwart von Natriumalkoholat einwirken. Die Bildung der Hydroxamsäuren verläuft alsdann nach zwei Phasen, zuerst entsteht ein Additionsprodukt von Alkoholat und Säureester:

$$R \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5ONa = R \cdot C{:}\ (OC_2H_5)_2ONa,$$

welches dann mit Hydroxylamin unter Bildung von Alkohol und dem Natriumsalz der Säure weiter reagiert

$$R \cdot C\begin{cases} O\,C_2H_5 \\ O\,C_2H_5 \\ O\,Na \end{cases} + \begin{matrix} H_2 \\ \| \\ N \cdot OH \end{matrix} = 2\,C_2H_5\,OH + R \cdot C\begin{matrix} =N \cdot OH \\ O\,Na \end{matrix}.$$

Hoffmann[3]) erhielt sowohl aromatische als auch aliphatische Hydroxamsäuren, indem er Hydroxylamin auf Säureamide einwirken liess:

$$R.CO.NH_2 + NH_2OH = R.C.(OH): N.OH + NH_3.$$

Die Hydroxamsäuren sind schön kristallisierende, farblose Substanzen, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Ihre wässrigen Lösungen reagieren schwach sauer (mit

[1]) Lossen, A. 161, 347 A 252, 210 u.s w.

[2]) Jeanrenaud, B. 22, 1272; Thiele und Pichard A. 309, 194.

[3]) Hoffmann, B 22,2854.

Ausnahme der Acethydroxamsäure, die neutral reagiert) und geben mit Eisenchlorid tief rote Färbung. Eine ganze Reihe Derivate, Ester und Salze sind bekannt; letztere sind oft ziemlich schwer löslich aber gut kristallinisch.

Für diese Hydroxylaminderivate der Säuren ist nun seinerzeit hauptsächlich auf den Vorschlag A. Werners die Oxim- oder Oxamsäureformel allgemein angenommen worden:

$$R \cdot CO \cdot N\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} R \cdot C \cdot OH \\ \| \\ N \cdot OH \end{matrix}$$

Dementsprechend werden Verbindungen des Typus $R \cdot C \cdot (OH) . NOH$ als Hydroxamsäuren und $R \cdot O \cdot C \cdot R' = N \cdot OH$ als Hydroximsäuren bezeichnet.

$C_6H_5C \cdot (OH) : N \cdot OC_2H_5$ ist alsdann Benzhydroxamsäureäthylester, $u \cdot C_6H_5C \cdot (OC_2H_5) : N \cdot OH$ Aethylbenzhydroxamsäure.

Es liegt nun nahe, auch für die Semicarbazide der Säuren eine analoge Konstitution zu befürworten, man hätte dann nicht Benzoylsemicarbazid, sondern Benzosemicarbazonsäure. Indessen tragen wir doch Bedenken, diese Auffassung zur allgemeinen Annahme zu empfehlen, denn das vorliegende experimentelle Material ist noch sehr unvollständig, vor allem aber fällt ins Gewicht, dass diese Körper sehr schwache Säuren sind, jedenfalls schwächere Säuren, als die Hydroxamsäuren. Diese letzteren bilden mit den Alkalimetallen vorwiegend saure Salze, mit den Erden auch neutrale. Versucht man, die Benzosemicarbazonsäure mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphtaleïn zu titrieren, so wird viel zu wenig Alkali verbraucht. Auch wird der Körper aus der Lösung in Natronlauge durch Kohlensäure zum grössten Teil ausgefällt.

Aus diesen Gründen scheint es uns doch verfrüht zu sein, diese Verbindungen als Semicarbazonsäuren zu bezeichnen.

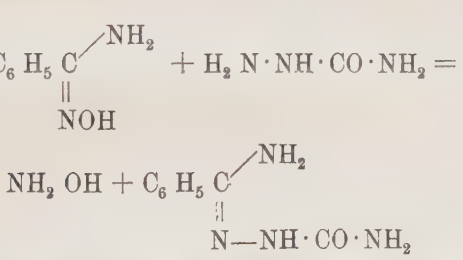
Was nun die Acidität dieser Säuresemicarbazide anbelangt, so kann man sagen, dass ungefähr derselbe stufenweise Unterschied besteht, wie zwischen den zugehörigen freien Säuren selbst; das Benzoësäurederivat ist das am stärksten saure.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Semicarbazid auf Benzamidoxim.

Benzamidoxim[1]) wurde aus Benzonitril und salzsaurem Hydroxylamin dargestellt. Es wurde in schönen langen Nadeln vom Sm 70° erhalten.

Die Versuche eine Umsetzung im Sinne der Gleichung:



herbeizuführen misslangen, da schon bei gewöhnlicher Temperatur sowohl in saurer und alkalischer, als auch in neutraler Lösung vollständige Zersetzung unter Bildung von Ammoniak eintrat. Wurde freies Semicarbazid angewandt (erhalten nach Curtius und Heidenreich[2]) durch 20 stündiges Erhitzen von Mol. Mengen Harnstoff und Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohr auf 100°), so waren die Erscheinungen die gleichen. Auch durch Schmelzen der beiden Körper ohne Lösungsmittel konnte eine Umsetzung nicht erzielt werden, hierbei wurden die beiden Ingredienzien unverändert zurückerhalten.

---

[1]) B. 17,128.

[2]) J. pr. Ch. 52,465

Einwirkung von Semicarbazid auf Benzonitril.

Da der Körper $C_6H_5C\begin{matrix}NH_2\\ \|\\ N\cdot NH\ CO\cdot NH_2\end{matrix}$

durch Einwirkung von Semicarbazid auf Benzamidoxim nicht erhalten werden konnte, so hoffte ich durch direkte Anlagerung von Semicarbazid an Benzonitril zu demselben zu gelangen. Es zeigte sich indess, dass weder freies noch salzsaures Semicarbazid auf Benzonitril einwirken. Bei mehrwöchentlichem Stehen oder beim Erhitzen der freien oder in Lösung befindlichen Ausgangsprodukte auf höhere Temperatur, eventuell im geschlossenen Rohr bildete sich Hydrazodicarbonamid, während Benzonitril stets unverändert blieb.

Einwirkung von Semicarbazid auf Benzhydroxamsäure.

$$C_6H_5C\begin{matrix}OH\\ \|\\ N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix}$$

Die Benzhydroxamsäure wurde nach Jeanrenaud[1]) aus Benzoësäureäthylester und salzsaurem Hydroxylamin erhalten. 35 gr salzsaures Hyrdroxylamin wurden in Alkohol und wenig Wasser gelöst und mit 1 Mol. Natriumalkoholat (11,5 gr Natrium in etwa $^1/_2$ l Alkohol) versetzt. Hierauf wurde vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert und das Filtrat unter Rühren mit 75 gr Aethylbenzoat und einem zweiten Mol. Alkoholat vermengt. Nach kurzer Zeit erstarrte das Ganze zu einem dicken Brei, der während des Absaugens mehrmals mit Alkohol gut gewaschen wurde; hierbei ging die Natriumverbindung des Benzoësäureäthers

$$C_6H_5C\begin{matrix}(O\,C_2H_5)_2\\ \|\\ O\,Na.\end{matrix}$$

in Lösung und hinterliess fast vollständig das Natriumsalz der Säure. Dieses wurde entgegen den Angaben des Autors,

[1]) B. 22,1272.

der es direkt mit Salzsäure zersetzte, in Wasser gelöst und mit Kupferacetat das schwer lösliche Kupfersalz gefällt. Das Benzhydroxamsaure Kupfer wurde alsdann in viel Wasser suspendiert und unter kräftigem Rühren mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das eingeengte Filtrat ergab so gleich rein weisse Säure in guter Ausbeute. Der Verlauf der Reaktion ist bereits im theoretischen Teil angegeben.

5 gr Hydroxamsäure und 6,5 g salzsaures Semicarbazid wurden in wässriger Lösung zuerst 3—4 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt und schliesslich noch eine halbe Stunde lang gekocht, dann wurde auf dem Wasserbad eingeengt. Nach dem Erkalten wurde von dem kristallinischen Niederschlage abgesaugt, die Substanz zur Reinigung in verdünnter Natronlauge kalt gelöst und die Lösung filtriert.

Aus dem Filtrate fällte Mineralsäure den Körper kristallinisch aus. Zur letzten Reinigung wird in kochendem Wasser suspendiert und Eisessig tropfenweise bis zur Lösung zugegeben. Nach dem Erkalten erhält man feine weisse Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 215° liegt. Unter dem Mikroskop erkennt man breite, wohl ausgebildete, etwas lange Tafeln.

0,1244 g gaben 0,2453 g CO_2 und 0,0587 g H_2O
0,1011 g gaben 21,1 ccm N bei 14° und 735,5 mm

$C_8H_9O_2N_3$. Ber. C 53,57 H 5,06 N 23.51 %
Gef. C 53,77 H 5,27 N 23,64 „

Die Substanz ist in den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel sehr schwer löslich.

Dagegen ist sie schon in der Kälte löslich in verdünnten Alkalilaugen, in Ammoniak und in Barytwasser; in Alkalicarbonaten löst sie sich erst beim Erwärmen. In Bicarbonat ist sie unlöslich. Bei der Titration verbrauchten 0.2592 g Substanz 2,2 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge (Ber. für das neutrale Salz: 14,46 ccm).

Aus der Lösung in Natronlauge wird der Körper durch Kohlensäure zum grössten Teile ausgefällt, von 1 g konnten auf diese Weise 0,85 g zurückgewonnen werden.

Widmann und Cleve[1]) hatten aus Benzoësäureanhydrid und freiem Semicarbazid einen Körper, das Benzoylsemicarbazid erhalten, welches mit der von uns aus Benzhydroxamsäure und Semicarbazid dargestellten Säure isomer ist und deren Keto-Form darstellt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5C:O \\ | \\ NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} C_6H_5C\cdot OH \\ \| \\ N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \end{array}$$

es musste deswegen zuerst festgestellt werden, ob der von uns erhaltene Körper mit jenem identisch ist oder nicht.

Widmann und Cleve geben den Sm. 225° an, sonst findet sich fast nichts über die Eigenschaften des Körpers mitgeteilt, vor allem vermissten wir eine Angabe über seine Alkalilöslichkeit. Wir stellten deshalb das Semicarbazid nach den Angaben der Autoren dar: es zeigte sich, dass der hohe Schmelzpunkt von einer Verunreinigung mit Hydrazodicarbonamid herrührte, einer Verbindung die von Thiele aus Azodicarbonamid $NH_2CO—N=N—CO\cdot NH_2$ durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff oder durch Kochen mit conc. Salzsäure, ferner aus Hydrazinsulfat und Kaliumcyanat in essigsaurer Lösung erhalten wurde. Es bildet sich ein weisses Pulver, das bei 245—246° unter Zersetzung schmilzt und in Alkohol und Aether, sowie den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist; auch in heissem Wasser ist es nur sehr schwer löslich, weshalb es meist leicht von anderen Verbindungen getrennt werden kann. Nach Curtius und Heidenreich wird es des weiteren erhalten durch Erhitzen von Semicarbazid, woraus es übrigens auch schon bei längerem Liegen entsteht:

$$2\ CO\begin{array}{l}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH—NH_2\end{array} \quad = H_2N\cdot CO—NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$$

Die Bildung dieser Verbindung ist deshalb nicht zu vermeiden, wenn man mit Semicarbazid bei höherer Temperatur arbeitet.

[1]) B. 31, 381.

In der Tat wurde das Widmann'sche Benzoylsemicarbazid nach der Befreiung vom Hydrazodicarbonamid durch Lösen in verd. Natronlauge und Fällen mit Salzsäure vom Schmelzpunkt 215° erhalten. Der Körper von Widmann und Cleve war demnach nicht rein. Der Mischschmelzpunkt mit Benzsemicarbazonsäure lag ebenfalls bei 215°; auch in den übrigen Eigenschaften zeigten die beiden Körper durchaus analoges Verhalten, sodass dieselben als identisch zu betrachten sind.

Acetylderivat.

$C_6H_5CO(COCH_3)N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$

Das Semicarbazid der Benzoësäure wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 10 Minuten lang gekocht, das Anhydrid im Vakuum abdestilliert und der schmierige Rückstand auf dem Wasserbade zur Verjagung der letzten Reste des Säureanhydrids öfters mit Alkohol abgedampft. Aus der konzentrierten Lösung in Alkohol fällt Aether das Acetylderivat in Form weisser, seidenglänzender Blättchen (unter dem Mikroskop kantige Stäbchen) vom Sm 174°.

0.1064 g gaben 17.2 ccm N (13°, 750 mm),

$C_{10}H_{11}O_3N_3$ · Ber · N 19.04 Gef. 18,82 %

Schüttelt man das Acetylderivat mit kalter, verdünnter Natronlauge, so löst es sich augenblicklich darin auf; beim Ansäuern fällt das Semicarbazid aus, das durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde; die Verseifung findet augenscheinlich hier schon in der Kälte statt. Das Formiat darzustellen gelang nicht; ebenso konnte das Silbersalz oder ein Ester wegen der zu schwachen Acidität des Benzoësäuresemicarbazids nicht erhalten werden.

Benzoësäuresemicarbazid aus Benzoësäureäthylester.

In sehr geringer Menge bildet sich das Benzoësäuresemicarbazid auch bei der Einwirkung von Benzoësäureester auf Semicarbazid. 6 g salzsaures Semicarbazid in Alkohol wurden mit einer Lösung von 1,5 g Natrium in Alkohol und 8 g

Benzoësäureester 8 Tage lang auf dem kochenden Wasserbade digeriert. Nach längerem Stehen schied sich dann eine weisse, aus Benzoësäure, Hydrazodicarbonamid und Benzoësäuresemicarbazid bestehende Masse ab. Durch Behandeln mit kalter Sodalösung wird die Benzoësäure entfernt, durch Auflösen in verdünnter Natronlauge und Filtrieren das Hydrazodicarbonamid. Aus dem Filtrat konnte in kleiner Menge Benzoësäuresemicarbazid vom richtigen Schmelzpunkt gefällt werden.

Semicarbazid und Valerhydroxamsäure.

$$C_4H_9C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix}$$

Die Valerhydroxamsäure[1]) auf analoge Weise wie die aromatischen Hxdroxamsäuren darzustellen gelang nicht. Sie wurde schliesslich in geringer Menge erhalten, indem salzsaures Hydroxylamin (3 g) mit Valeriansäureanhydrid (8 g) bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung gegekocht wurde. Hierauf wurde von ungelöstem Hydroxylamin abfiltriert und das unveränderte Anhydrid sowie gebildete Valeriansäure mit Wasserdampf abgetrieben. Beim Einengen des wässrigen Rückstandes schied sich die Säure in grossen, dünnen Blättchen vom Sm 74° ab. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Ausbeute sehr gering, etwa 0 . 1 gr. Die so erhaltene Hydroxamsäure, wurde mit $1^1/_2$ Mol. freiem Semicarbazid in wässriger Lösung kurze Zeit gekocht und die Lösung eingeengt. Der abgeschiedene kleinkristallinische Körper schmolz bei/182 – 184° und dürfte wohl das gesuchte Valeriansäuresemicarbazid sein. Die geringe Menge desselben gestattete leider keine ausführlichere Untersuchung.

Es wurde deshalb versucht, den Körper aus Valeriansäureanhydrid und freiem Semicarbazid zu erhalten. Doch fand auf diese Weise überhaupt keine Einwirkung statt.

---

[1]) B. 34, 2033.

Das Anhydrid blieb unverändert, während sich das Semicarbazid in Hydrazodicarbonamid verwandelte.

Acethydroxamsäure und Semicarbazid.

$$CH_3C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown\!\!\!\!= N-NH\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix}$$

Acethydroxamsäure wurde nach Miolati[1]) aus salzsaurem Hydroxylamin und Essigsäureanhydrid, jedoch mit einigen kleinen Aenderungen des Verfahrens, dargestellt. Es wurde, nach dem alles Hydroxylamin sich gelöst hatte, der Ueberschuss des Essigsäureanhydrids im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Methylalkohol gelöst und mit Aether gefällt. Er erwies sich nach mehrmaligem Kristallisieren als reine Hydroxamsäure.

2 g Acethydroxamsäure und 3 g freies Semicarbazid erwärmt man vorsichtig mit etwas Wasser auf dem Wasserbade bis zur Lösung. Das Wasser wurde hierauf unter vermindertem Druck verjagt, der Rückstand in Holzgeist aufgenommen, vom ungelösten Hydrazodicarbonamid abfiltriert und mit Aether gefällt. Der so erhaltene Körper vom Sm. 164°—165° war durchaus identisch mit einem zum Vergleiche nach Widmann und Cleve[2]) hergestellten Präparate von Acetylsemicarbazid. Das letztere zeigte den Sm 165°. Der Mischschmelzpunkt der beiden Körper ergab keine Erniedrigung. Das Essigsäuresemicarbazid kommt aus Alkalilauge durch Säurezusatz nicht heraus. Es ist eine nur sehr schwache Säure; löst man es in Wasser (sehr leicht darin löslich) und gibt einen Tropfen Phenolphtaleïn hinzu, so wird durch den ersten Tropfen verdünnter Natronlauge schon eine intensive Rotfärbung hervorgerufen.

Saliçylhydroxamsäure und Semicarbazid.

Saliçylhydroxamsäure wurde nach der Vorschrift von Jeanrenaud[3]) aus Saliçylsäuremonoäthyläther und salzsaurem Hydroxylamin vom Sm 169° erhalten.

---

[1]) Ber. 25, 699 (1892).
[2]) Ber. 31, 381 (1898).
[3]) B. 22, 1273.

Der erforderliche Salicylsäureester wurde dargestellt durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Salicylsäure mit Chlorwasserstoff. Auf Zusatz von viel Wasser scheidet sich der Ester als Oel aus. Er wird mit Kaliumkarbonatlösung gewaschen und dann getrocknet. Beim Destillieren geht er zwischen 226° und 228° über.

Es wurde auf folgende Methoden versucht, das Salicylsäuresemicarbazid zu erhalten:

a) Einwirkung von freiem Semicarbazid:

1. Durch Kochen der beiden Reagentien in alkoholischer Lösung.
2. Durch Kochen in wässriger Lösung.

b) Versuche mit salzsaurem Semicarbazid:

1. Durch Erwärmen in alkoholischer Lösung.
2. Durch Erwärmen in wässriger Lösung.
3. Versuch in alkalischer Lösung.
4. Versuch in neutraler Lösung.
5. In stark saurer Lösung.

c) Versuch mit essigsaurem Semicarbazid.

Nach allen Methoden wurden stets die Ausgangsmaterialien unverändert zurückgewonnen und die gesuchte Verbindung konnte auch nicht in Spuren nachgewiesen werden.

Zimthydroxamsäure und Semicarbazid.

Die Zimthydroxamsäure wurde nach Thiele und Pichard[1]) auf die übliche Weise aus Zimtsäureäthylester und salzsaurem Hydroxylamin in guter Ausbeute erhalten.

Auch durch Einwirkung von Semicarbazid auf Zimthydroxamsäure konnte der Hydroxylaminrest nicht durch den des Semicarbazides ersetzt werden. Da uns aber die Eigenschaften des Zimtsäuresemicarbazides von Interesse zu sein schienen, so stellten wir den gesuchten Körper aus Zimtsäureanhydrid und Semicarbazid dar.

---

[1]) A. 309, 194.

Zimtsäureanhydrid wurde nach der Vorschrift von Wedekind[1]) aus Zimtsäurechlorid und Pyridin bereitet. Das dazu erforderliche Zimtsäurechlorid erhielt ich nach der Methode von Liebermann[2]) durch Erwärmen von 1 Mol. Zimtsäure mit 2 Mol. Phosphortrichlorid in etwas Benzol.

In 5 g Zimtsäureanhydrid, das zum Schmelzen erhitzt wurde, trug man allmählich unter Rühren 3 g fein gepulvertes, freies Semicarbazid ein und hielt die Temperatur der Schmelze noch kurze Zeit auf 130°. Nach dem Erkalten wurde zur Entfernung der gebildeten Zimtsäure mehrmals mit kalter Sodalösung gewaschen, hierauf der Rückstand in verdünnter Natronlauge gelöst, vom Hydrazodicarbonamid abfiltriert und mit Salzsäure gefällt. Der Körper kann aus kochendem Wasser oder aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert werden.

Sm 197° - 198°. Ausbeute 3,5 g. Bildet weisse, aus Nadeln bestehende Warzen (unter dem Mikroskop betrachtet).

$$C_6H_5CH = CH \cdot C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix}$$

0,1057 g gaben 0,2275 g CO_2 und 0,0499 g H_2O.
0,0957 g gaben 17 ccm N (13°, 741,5 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N_3$	Ber.	C 58,48	H 5,40	N 20,54%
	Gef.	C 58,70	H 5,28	N 20,38 „

Die kristallisierte Verbindung löst sich nicht leicht in kalten verdünnten Alkalien, erst beim Erwärmen auf ca 40°, und Zerreiben bringt man sie in Lösung. Dagegen kann man die frisch ausgefällte, gallertartige Substanz auch in kaltem Alkali leicht lösen. Versetzt man eine solche Lösung mit einem Tropfen Phenolphtaleïn und säuert an, so fällt das Semicarbazid schon lange aus, bevor die rote Farbe verschwunden ist. In Ammoniak ist der Körper in der Kälte leicht löslich, ziemlich leicht auch in Barytwasser; Soda löst erst beim Erwärmen, doch beruht dies wohl nur darauf, dass die Verbindung auch in heissem Wasser ziemlich leicht

[1]) Ber. 34, 2074 (1901).
[2]) Ber. 21, 3372

löslich ist, denn beim Erkalten findet Ausscheidung statt. Die Verbindung hat also entschieden weniger sauren Charakter als das Benzoësäuresemicarbazid, wie ja auch die zugehörige freie Säure, die Zimtsäure, weniger sauer als die Benzoësäure ist, was aus der elektrolytischen Leitfähigkeit hervorgeht:

Benzoësäure K = 0,00600
Zimtsäure K = 0,00355.

Die doppelte Bindung selbst scheint entgegen unserer vorherigen Annahme keinen sauren Einfluss auszuüben.

Açetylderivat: 3 g Zimtsäuresemicarbazid wurden mit Essigsäureanhydrid während drei Minuten gekocht. Die weitere Verarbeitung geschah wie bei dem oben beschriebenen Açetylderivat des Benzoësäuresemicarbazides. Der Körper wurde mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Aether umgelöst. Er bildet weisse, mikroskopisch feine Nadeln vom Schmelzpunkt 177—178°. Leicht in Alkohol, schwer in Wasser, Aether und Benzol löslich. Unlöslich in kalten Alkalilaugen.

0,0930 g gaben 14,2 ccm N (21,730,5 mm).

$C_{12}H_{13}O_3N_3$ Ber. N 17,04 Gef. 16,61.

Einwirkung von Phenylessighydroxamsäure auf Semicarbazid.

$$C_6H_5CH_2C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix}$$

Um diesen Körper genau kennen zu lernen, stellten wir ihn zunächst aus Phenylessigsäureanhydrid und freiem Semicarbazid direkt dar.

Phenylessigsäurechlorid wurde nach der älteren Vorschrift von Anschütz[1]), durch Einwirken von Phosphorpentachlorid auf eine Lösung von Phenylessigsäure in trocknem Chloroform, erhalten. Darstellung von Phenylessigsäureanhydrid: 10,5 g gut getrocknetes und zerriebenes phenylessigsaures Blei, 8 g Phenylessigsäurechlorid und einige Kubikzentimeter natriumtrockner Aether wurden im Rohr

[1]) Anschütz Ber. 20, 1389. Thiele Ber. 29,

drei Stunden lang auf 100° erhitzt; das entstandene Anhydrid kochte man mit Aether aus. Es wurden 7,9 g (ber. 8 g) reines Anhydrid gewonnen, das alle Eigenschaften des von Anschütz zuerst aus dem Silbersalz dargestellten Körpers besass. Schmelzpunkt 72—73°.

8 gr Anhydrid und 5 gr freies Semicarbazid, innig zerrieben, wurden unter Rühren auf dem Wasserbade einige Zeit (etwa 6 Minuten lang) zum Schmelzen erwärmt. Nach dem Erkalten wusch man mehrmals mit Sodalösung, nahm in kalter, verdünnter Natronlauge auf und filtrierte vom Hydrazodicarbonamid ab. Aus dem Filtrat fällte Mineralsäure die neue Verbindung feinkristallinisch aus, aus heissem Wasser umkristallisiert erhält man feine Nadeln, die bei 167—168° schmelzen.

0,1125 g gaben 0,2300 g CO_2 und 0,0564 g H_2O
0,1039 g gaben 20,48 ccm N (21°, 740 mm).

$C_9H_{11}O_2N_3$	Ber. C 55,90	H 5,61	N 21,80 %
	Gef. C 55,76	H 5,74	N 21,72 „

Der Körper ist leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich. Er hat bedeutend weniger saure Natur als die vorher beschriebenen Verbindungen; in verdünnter Natronlauge ist er zwar in der Kälte löslich, unlöslich dagegen auch in warmem Ammoniak; in Sodalösung und in Barytwasser löst er sich auch beim Kochen nur wenig und kommt beim Erkalten heraus.

Dieses Semicarbazid kann auch mit Phenylessigsäurechlorid dargestellt werden: 11 gr Chlorid und 5 gr Semicarbazid (Base) werden auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Salzsäureentwicklung erwärmt; ist diese beendet, so erwärmt man eine halbe Stunde lang weiter. Die übrige Verarbeitung ist die oben beschriebene. Schliesslich gelang es auch, die gesuchte Verbindung aus der Phenylessighydroxamsäure zu erhalten, die Reaktion ist allerdings, wie schon eingangs erwähnt, eine sehr unvollkommene.

Phenylessighydroxamsäure wurde nach Thiele und Pichard[1]) dargestellt. Die Autoren geben den Sm 122° an, ich fand ihn zu 142°.

2 g Hydroxamsäure und 8 g salzsaures Semicarbazid (mit der freien Base war keine Umsetzung zu erzielen) wurden in wässriger Lösung 6—7 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt und dann noch kurze Zeit zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vom ausgeschiedenen Hydrazodicarbonamid abfiltriert, das Filtrat zur Trockene verdampft und der Rückstand auf Ton gestrichen. Man zog ihn dann mit absolutem Alkohol aus; die nach dem Verjagen des Alkohols gewonnene kristallinische Masse konnte aus Wasser umkristallisiert werden. Die Ausbeute war nur sehr klein und betrug 0,14 g; der Körper erwies sich aber als ganz identisch mit dem Phenylessigsäuresemicarbazid. Abweichend von den anderen Verbindungen gibt das Semicarbazid der Phenylessighydroxamsäure auch kein Açetylderivat.

Einwirkung von Semicarbazid auf die Methazonsäure.

$$\begin{array}{l} CH_2 - NO_2 \\ | \\ CH = N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{array}$$

Es wurde zunächst das erforderliche Nitromethan, nach der von Steinkopf[2]) verbesserten Vorschrift gewonnen.

Die Darstellung der Methazonsäure gestaltete sich dann nach dem gleichfalls von Steinkopf[3]) angegebenen Verfahren. Ich machte die Erfahrung, dass es, um jegliche Färbung nach Möglichkeit zu vermeiden, besser ist, beim Zutropfen des Nitromethans zur Aetznatronlösung die Temperatur nicht über 45° steigen zu lassen, dafür aber das Reaktionsgemisch etwas länger auf dieser Temperatur, nach Zugabe allen Nitromethans noch etwa 10 Minuten zu halten.

Die Methazonsäure reagiert mit Semicarbazid sehr leicht. Schon beim Stehen einer wässrigen, oder alkoholischen Lö-

[1]) Thiele u. Pichard, Ann. Chem. 309, 201.
[2]) B. 34, 3438.
[3]) J. pr. Ch. 81, 203 (1910).

sung derselben mit freiem oder salzsaurem Semicarbazid bei gewöhnlicher Temperatur färbt sich die Lösung allmählich tief dunkelrot, wobei sich ein dunkel rotbraunes Produkt in ziemlicher Menge abscheidet. Dasselbe ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. Aus Alkalilauge wird es nur zum kleinsten Teil wieder ausgefällt, sodass eine durchgreifende Reinigung dieser Verbindung nicht möglich war. Der Körper war bei 360° noch nicht geschmolzen.

0.1134 g gaben 41.9 ccm N (22.5°, 734 mm)
$C_3 H_6 O_3 N_4$ ber. N 38.41, Gef. 40.09 %

Mit Eisessig gekocht ergaben die Analysen folgende Resultate.

I. 0,0998 g gaben 37,00 ccm N (20°,740 mm)
ber. N 38,41 Gef. 41.08 %
II. 0,1015 g gaben 37,9 ccm N (19°, 740 mm)
Gef. 41,56 %
III. 0,1013 g gaben 38,6 ccm N (20.5°,737 mm)
Gef. 41,88 %

Unter dem Mikroskop erkennt man dicke Warzen. Der Unzugänglichkeit wegen konnte der Körper nicht näher untersucht werden. Dieselbe Verbindung wurde auch erhalten, wenn man in anderen Lösungen operierte oder statt der freien Methazonsäure deren Natriumsalz anwandte.

II.

Die Synthese der α-Methyl-β-Phenylzimtsäure

Einleitung.

Den erfolgreichen Arbeiten von Ph. Guye[1]) über den Einfluss der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen ist es zu verdanken, dass sich die Aufmerksamkeit zahlreicher Forscher diesem interessanten, bis dahin eigentlich recht stiefmütterlich behandelten Gebiete mehr als vordem zuwandte. Seitdem sind diese Beziehungen oft zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht worden und heute ist die Zahl der gemessenen optisch aktiven Substanzen bereits eine ganz bedeutende.

Es würde zu weit führen, wollte man auf all die interessanten Gesetzmässigkeiten eingehen, die bei jenen Arbeiten gefunden wurden, weshalb die älteren Abhandlungen hier nur namentlich erwähnt werden können, wohingegen die Arbeiten jüngeren Datums eine etwas ausführlichere Beleuchtung erfahren sollen. Neben Ph. Guye haben sich hauptsächlich noch Rawitzer[2]), Frankland[3]) und Haller[4], Forster[5]), Tschugaeff[6]) und schliesslich H. Rupe[7]) mit derartigen

[1]) Ph. Guye, Bull Soc. Chim. 3,15, 177 Compt. rend. 120, 452 Ann. de Chim et de Phys. 7, 142 Proc. Chem. Soc. 17, 48.

[2]) Rawitzer, Diss. Zürich 1896

[3]) Frankland, Journ. chem. Soc. 69, 1309, 1583.

[4]) Haller und Müller, Compt. rendu 128, 1370.

[5]) Forster, Journ. chem. Soc. 75,1449.

[6]) Tschugaeff, B. 31, 1777.

[7]) H. Rupe, A. 321, 157.

Untersuchungen befasst. Letzterer Forscher im Verein mit seinen Schülern hat besonders viel Material zusammengetragen betreffend den Einfluss der gesättigten und ungesättigten Gruppen auf das Drehungsvermögen der „Menthylester" verschiedener Säuren. Es findet sich in den Dissertationen von Ernst Busolt[1]) und Paul Häusler[2]) ausführlich zusammengestellt. Da vorliegende Arbeit als Fortsetzung derjenigen von Busolt und Häusler gedacht war, so erscheint es mir angebracht, deren Hauptergebnisse hier in Kürze wiederzugeben.

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass den Massen nicht der grosse Einfluss auf das Drehungsvermögen innewohnt, den Guye auf Grund seiner Arbeiten ihnen zuschob. Höchstens für streng homologe Reihen konnten diese Schlüsse einige Gültigkeit beanspruchen. Dagegen war beobachtet worden, dass durch Einführung von inaktiven Komplexen das asymmetrische Kohlenstoffatom eine starke Beeinflussung erfährt. Und zwar konnte gezeigt werden, dass diese Wirkung um so grösser ist, je näher der Substituent (z. B. ein Phenylrest) bei dem asymmetrischen Komplex steht.

Tschugaeff[3]) glaubte auf Grund dieses Befundes den Satz aufstellen zu dürfen:

„Je näher ein inaktiver Substituent einem aktiven Komplex sich befindet, um so grösser ist seine Wirkung auf die Ablenkung des polarisierten Lichtes; mit wachsender Entfernung wird dieselbe abgeschwächt, um schliesslich ganz zu verschwinden."

Ganz ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der Einführung einer Doppelbindung von Walden[4]), Haller[5]), Zelinsky[6]), und H. Rupe[7]) festgestellt. Die weiteren Unter-

[1]) E. Busolt, Diss. Basel, 1909 (II. Teil).

[2]) P. Häusler, Diss. Basel, 1910.

[3]) Tschugaeff, B. 31, 177.

[4]) Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 569 (1896).

[5]) Haller, Compt. rend. 130, 1362.

[6]) Zelinsky, B, 34, 3255 u. 35, 2488.

[7]) Rupe, A. 327, 157 1903; Lotz, Diss. Basel 1903; Münther Diss. Basel 1904

suchungen lehrten indes bald, dass dieses Gesetz ganz allgemeine Gültigkeit hat, und das Rotationsvermögen insbesondere auch abhängig ist von der Zahl und von der Stellung der positiven und negativen Radikale zueinander. Besonders inbezug auf das Verhalten der Phenylgruppe (siehe Diss, Busolt) ist das Gesetz von Tschugaeff nicht anwendbar. Nach diesem müsste es ohne Einfluss auf das Drehungsvermögen bleiben, wenn z. B. in der Capronsäure die entständige Methylgruppe durch eine Phenylgruppe ersetzt wird. In Wirklichkeit geht aber das Rotationsvermögen beträchtlich, in nachstehendem Beispiel sogar um 30^0 zurück; Menthylester der:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ $[a]_D = -64.86^0$
Capronsäure

$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ $[a]_D = -33 \cdot 86^0$
Phenylvaleriansäure

Die Ursachen dieser Abweichung werden weiter unten behandelt werden.

Des ferneren wurde gezeigt, dass bei der Hydrierung die Aktivität herunter geht. Z. B. der Menthylester der

$C_6H_5-CH=CH-COOH$ $[a]_D = -77{,}71^0$
Zimtsäure

$C_6H_5-CH_2-CH_2-COOH$ $[a]_D = -58{,}48^0$
Hydrozimtsäure

desgleichen bei dem Menthylester der:

$C_6H_5-CH=C(CH_3)-COOH$ $[a]_D = -62{,}60^0$
α-Methylzimtsäure

$C_6H_5-CH_2-CH(CH_3)-COOH$ $[a]_D = -50{,}73^0$
α-Methylhydrozimtsäure.

Dagegen wurde beim Studium der Phenylzimtsäuren gerade das entgegengesetzte Resultat beobachtet (siehe Diss.

Busolt), wie an den beiden nachstehenden Beispielen zu sehen. Menthylester der:

$$C_6H_5 - CH = C - COOH \qquad [a]_D = -53{,}44^0$$
$$\quad\qquad\qquad\quad | $$
$$\qquad\qquad\quad C_6H_5$$

α-Phenylzimtsäure

I.

$$C_6H_5 - CH_2 - CH - COOH \qquad [a] = -86{,}04^0\ ^{1)}$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad | $$
$$\qquad\qquad\qquad C_6H_5$$

α-Phenylhydrozimtsäure

$$C_6H_5 - C = CH - COOH \qquad [a]_D = -37{,}92^0$$
$$\quad\qquad | $$
$$\quad\qquad C_6H_5$$

β-Phenylzimtsäure

II.

$$C_6H_5\,CH - CH_2 - COOH \qquad [a]_D = -61{,}72^0$$
$$\qquad | $$
$$\qquad C_6H_5$$

β-Phenylhydrozimtsäure.

Hier fand bei der Hydrierung eine beträchtliche Steigerung des Drehungsvermögens statt. Diese Erscheinung wurde durch die Häufung der negativen Reste (Doppelte Bindung und Phenylrest) erklärt, und ganz allgemein kann gesagt werden, dass durch Häufung von negativen Resten das Drehungsvermögen stark herabgesetzt wird; denn wird so ein negativer Rest entfernt, z. B. durch Hydrieren der Doppeltenbindung, so steigt das Drehungsvermögen wieder (siehe Phenylzimtsäuren und Phenylhydrozimtsäuren).

Nicht immer lässt sich die Drehungserhöhung resp. — Erniedrigung durch den Einfluss des positiven Radikals CH_3 — und des negativen Radikals C_6H_5 — (d. i. durch die

---

[1]) Dieses Drehungsvermögen ist nicht massgebend, denn wie Rupe und Kerkovius kürzlich gefunden haben, ist die a-Phenylhydrozimtsäure durch Veresterung mit Menthol in die optisch aktiven Komponenten gespalten worden. In dem Ester von $[a]_D$ — $86{,}04^0$ liegt der Ester der linksdrehenden Säure vor.

sogenannte polare Wirkung) erklären (siehe oben Capronsäure und Phenylvaleriansäure). Man muss annehmen, dass es sich hier um Ursachen dynamischer Art handelt, d. h. es ist anzunehmen, dass hier die Masse, d. i. das Gewicht der Radikale, eine Rolle spielt, und der Einfluss durch Hebelwirkung zustande kommt. Hierbei muss man als den einen Hebelarm das Molekül des Menthols, als anderen den Rest der angelagerten Säure annehmen, während den Drehpunkt das a-Kohlenstoffatom darstellt. In der Tat gelingt es auf diese Weise, die meisten der bis jetzt auf diesem Gebiete bekannten Erscheinungen befriedigend zu erklären.

Uebrigens scheinen dynamische Wirkungen auch den Alkylgruppen eigen zu sein, wenigstens zeigt es die Tabelle VIII, Seite 59, der Busolt'schen Arbeit. Dort kann eine Zunahme der Drehung bei Verschiebung der Methylgruppe aus der α- in die β-Stellung konstatiert werden.

Aus Tabelle I, Seite 46, und Tabelle III, Seite 50 der Busolt'schen Dissertation ersieht man, dass mit Eintritt einer Methylgruppe eine Abnahme der Drehung verbunden ist.

Menthylester der

Zimtsäure $C_6H_5 \cdot CH = CH - COOH = -77{,}71^0$

α-Methylzimtsäure $C_6H_5 \cdot CH \cdot C(CH_3) - COOH = -62{,}60^0$

Crotonsäure $CH_3 - CH = CH - COOH = -91{,}06^0$

Angelicasäure $CH_3 - CH = C(CH_3) - COOH = -84{,}38^0$

Dies Resultat konnte Häusler bestätigen, indem er fand, dass der Menthylester der Cinnamenylcrotonsäure 9,99° schwächer dreht als der Ester der Cinnamenylacrylsäure: Cinnamenylacrylsäure $C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot COOH = -75{,}14^0$

Cinnamenylcrotonsäure

$C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot C(CH_3){:}CH \cdot COOH = -65{,}15^0$

Differenz = 9,99°

Das obige Beispiel der Crotonsäure zeigt gleichzeitig wieder, wie die Wirkung des eintretenden Substituenten auf das Drehungsvermögen mit der Entfernung vom α-Kohlenstoffatom abnimmt.

Menthylester der

Crotonsäure $CH_3 - CH = CH - COOH = -91{,}06^0$

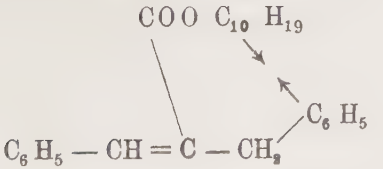
Angelicasäure $CH_3 - CH = C(CH_3) - COOH = -84{,}38^0$

β-Methylcrotonsäure $CH_3 - C(CH_3) = CH - COOH = -88{,}60^0$

Die β-Methylcrotonsäure dreht schwächer als die Crotonsäure, aber stärker als die Angelicasäure, deren Methylgruppe in der α-Stellung einen grösseren Einfluss auf das Rotationsvermögen ausübt.

In manchen Fällen anormalen Verhaltens liegt die Vermutung nahe, dass Spaltung der racemischen Säuren in die optisch aktiven Komponenten eingetreten war. Für die β-Methylhydrozimtsäure konnte Häusler dies direkt beweisen. In wieder anderen Fällen darf wohl auch bei den ungesättigten Säuren mit Seitenketten Hebelwirkung angenommen werden und bei dem Menthylester der α-Benzylzimtsäure sprechen verschiedene Gründe dafür, dass die hohe Aktivität durch eine Art Neigung zur Ringbildung hervorgerufen wird.

(Diss. Häusler):



Noch wahrscheinlicher dünkt es mir, dass wir hier einen Fall haben, der zu jenen Erscheinungen gehört, die von verschiedenen Autoren, besonders von Bischoff (von diesem Forscher sind eine grosse Reihe Abhandlungen über

dieses Gebiet in den Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft veröffentlicht worden) als „dynamische Isomerie“ bezeichnet wurden, die vielleicht besser noch dynamische Hinderung oder Hemmung genannt wird. Menthol und die Gruppe C_6H_5 — befinden sich in der Stellung 1:5 zu einander; nach der Bayer'schen Spannungstheorie sind die beiden Komplexe infolge dessen einander sehr genähert, ja sie dürften sich direkt berühren, so dass es infolge der grossen Atomkomplexe, welche diese beiden Gruppen vorstellen, zu einer Kollision kommt, so dass die freie Schwingung und Rotation der Molekel sehr gehindert, ja aufgehoben ist. Es ist zweifellos, dass die in der Kette vorhandene doppelte Bindung hier in irgend einer Weise die Annäherung oder den Anprall begünstigt; denn wird die doppelte Bindung durch Hydrierung aufgehoben, so hört die Anormalie im Drehungsvermögen auf.

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot COO\,C_{10}H_{19} = -24{,}41^0.$$

Analoge Verhältnisse sind von Rupe und Lenzinger (Privatmitteilung, noch nicht veröffentlicht) bei den Phenyl- und Benzylderivaten der Acetessigsäurementhylester gefunden worden.

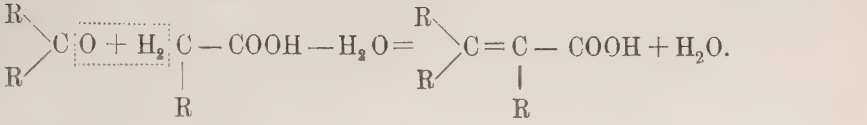
Obwohl nun die Beziehungen der gesättigten und ungesättigten Komplexe zu dem Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen durch zahlreiche Experimente wesentliche Aufklärung erfahren haben, gibt es trotzdem noch viele eigentümliche Erscheinungen, die mit dem bis jetzt bekannten Tatsachenmaterial noch nicht in Einklang zu bringen sind.

Vorliegende Arbeit sollte einen weiteren Beitrag zur Klärung dieser interessanten Verhältnisse liefern. Hierbei war zunächst an die α-Methyl-β-Phenylzimtsäure gedacht.

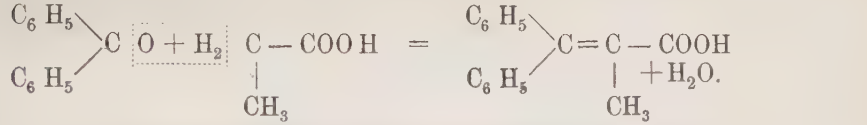
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOH.$$

Theoretischer Teil.

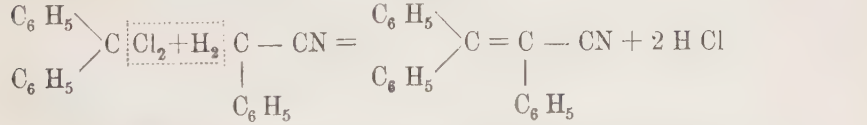
Die Ueberlegung zeigte, dass verschiedene Wege zur α-Methyl-β-Phenylzimtsäure führen können, es fragt sich nur, welches der praktischste, der rentabelste von ihnen ist. Der kürzeste Weg wäre vielleicht direkte Kondensation eines Ketons mit einer Säure gewesen, nach dem allgemeinen Schema



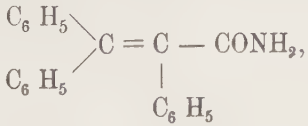
im vorliegenden Falle also Kondensation von Benzophenon mit Propionsäure.



Allein diese Methode schien von vornherein aussichtslos, da ähnliche Versuche durchaus negativ verlaufen waren. So hatte Georg Heyl[1]) versucht, zur Triphenylacrylsäure zu gelangen durch Kondensation von Phenylessigsäure mit Benzophenon. Alle diese Versuche blieben indessen erfolglos. Dagegen gelang es Heyl[2]) Benzylcyanid mit Benzophenonchlorid in Reaktion zu bringen.



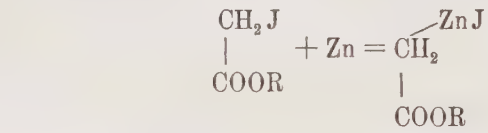
Die Verseifung dieses Nitrils bot jedoch grosse Schwierigkeiten. Durch 48stündiges Kochen mit alkoholischem Kali erhielt er das Amid

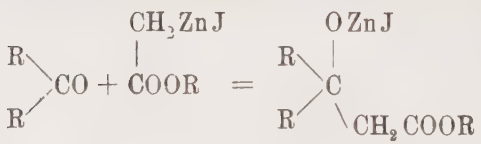


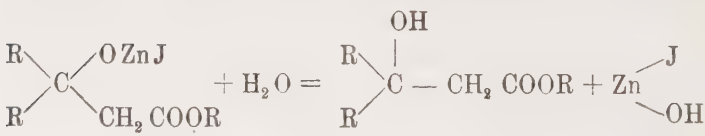
[1]) Heyl, B. 28, 1798, 2783.
[2]) B. 29, 2842.

das dann durch die Bouvault'sche[1]) Methode mit Schwefelsäure und Natriumnitrit verseift wurde. Abgesehen von der Umständlichkeit dieser Methode liessen hier die Ausbeuten auch viel zu wünschen übrig, so dass von einer Darstellung der gewünschten Säure aus Benzophenonchlorid und Propionitril abgesehen wurde.

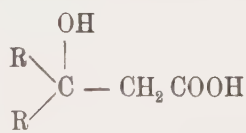
Bessere, zum Teil sogar gute Resultate waren hingegen mit der Methode von Saytzeff und Reformatzky[2]), Kondensation von Ketonen mit Halogenester unter Mitwirkung von Zink, erzielt worden. Diese schliesst an an die Synthese mit Zinkalkylen, bezw. mit organischen Magnesiumverbindungen. Ihr Verlauf kann durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht werden:





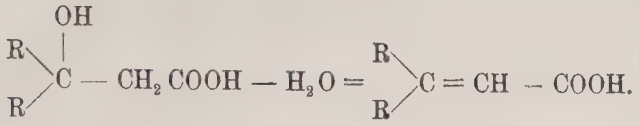


Man erhält also zunächst einen Oxyester, der durch Verseifen die Oxysäure

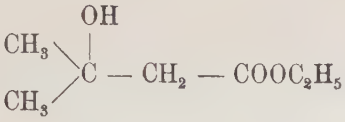


und durch Wasserabspaltung die ungesättigte Säure liefert:

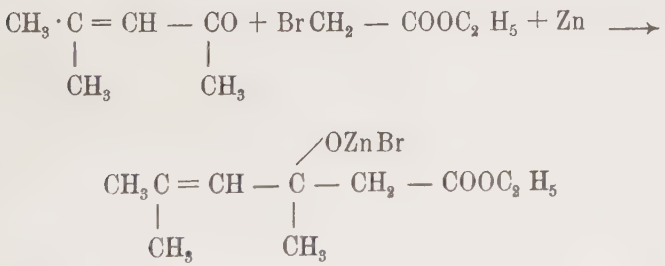
[1]) Bouvault, Bull. Soc. chim [3] 9, 370.
[2]) Reformatzky, B. 28, 2842.



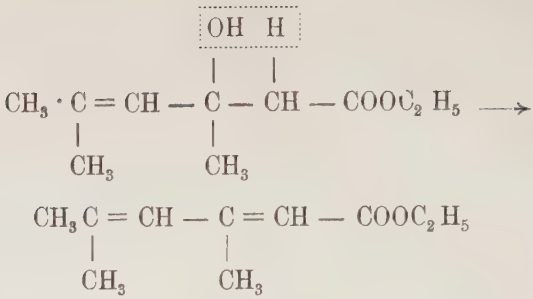
Aus Aceton, Jodessigsäureäthylester und Zink erhielt Reformatzky eine Verbindung von der Konstitution



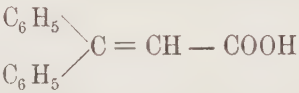
die man als Dimethylhydracrylsäureäthylester bezeichnen könnte. In der Folge erwiesen sich die Bromester reaktionsfähiger als die Jodester, wohingegen der Zelinskysche Vorschlag, an Stelle von Zink, Magnesium anzuwenden, sich nicht als vorteilhaft erwies, einige wenige Fälle ausgenommen. Diese Reaktion verläuft auch mit ungesättigten Ketonen, wie Barbier und Bouvault[1]) gezeigt haben. Walter Lotz[2]) erhielt merkwürdigerweise aus Mesityloxyd, Bromessigester und Zink direkt den β,δ-Dimethylsorbinsäureäthylester; der intermediär entstehende Oxyester ist hier so unbeständig, dass er sofort Wasser abspaltet. Die Reaktion verläuft hier so:



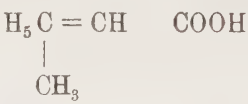
[1]) Barbier und Bouveault, Bull. Soc. chim. (3) 9. 370.
[2]) Lotz, Diss. Basel 1904.



Solche Fälle sind noch weitere bekannt (Diss. W. Lotz). E. Busolt[1]) stellte nach der Reformatzky'schen Methode die Diphenylacrylsäure (β-Phenylzimtsäure)



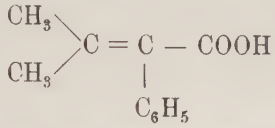
(hier wurde aber die Oxysäure erhalten, welche beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Wasser abspaltete) und die β-Methylzimtsäure in guter Ausbeute dar, deren Oxyester bereits bei der Destillation im Vakuum unter Wasserabspaltung in die ungesättigte Säure überging:



Demnach schien das Problem der Darstellung der α-Methyl-β-Phenylzimtsäure auf dem Wege der Bromester-Kondensation und zwar aus Benzophenon und Brompropionsäureäthylester am besten lösbar zu sein. In der Tat führte diese Methode auch zum Ziel, nicht aber ohne Ueberwindung ziemlich bedeutender Schwierigkeiten. Schon bei der Kondensation zeigte sich, dass bei Anwendung von Benzol die Reaktion nur schwierig eintritt, bezw. zu schlechter Ausbeute führt, während bei Gebrauch von Toluol Verharzung eintrat. Erst bei Anwendung eines aus beiden gemischten Lösungsmittels und einiger Kunstgriffe (siehe Experimenteller Teil) gelang es, den Oxyester in ziemlich befriedigender Aus-

[1]) Busolt, Diss. 1909.

beute zu erhalten. Ich kann hier mitteilen, dass Herr Steiger im hiesigen Laboratorium neuerdings einen Fall beobachtet hat, bei dem die Kondensation gleichfalls nur äusserst schwierig gelang; es betrifft dies die Kondensation von Bromphenylessigsäure mit Aceton, die zur α-Phenyl-β-Dimethylacrylsäure führen sollte (noch nicht veröffentlicht:)



Des weiteren bereitete zuerst grosse Schwierigkeit die Verseifung des Oxyesters. Er unterschied sich hierbei von dem Busolt'schen β-Oxy-β-Phenylhydrozimtsäureäthylester und dem β-Methylzimtsäureäthylester durch ausserordentliche Beständigkeit gegen die gewöhnlichen Verseifungsmittel.

Bei den Versuchen aus diesem Grunde zuerst Wasser abzuspalten und dann zu verseifen war das Resultat noch weniger befriedigend. Als dann aber eine Verseifungsmethode, bestehend im Kochen mit Eisessig und verdünnter Schwefelsäure, gefunden war, machten wir die überraschende Entdeckung, dass auch gleichzeitig Wasser abgespalten wurde, so dass man auf diese Weise in einer Operation direkt und in guter Ausbeute von dem Oxyester zur ungesättigten Säure gelangen kann.

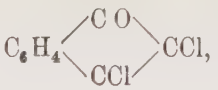
Die α-Methyl-β-Phenylzimtsäure sollte dann wie üblich über das Chlorid in den Menthylester übergeführt werden. Zu diesem Zweck wurde sie mit Thionylchlorid gekocht, wobei sich die Reaktionsflüssigkeit rotgelb färbte. Nach dem Verjagen des überschüssigen Thionylchlorides wurde ein kristallinischer, rotgelb gefärbter Körper erhalten. In Pyridin gelöst, mit Menthol versetzt und gekocht, konnte schliesslich auf die übliche Weise (Diss. Häussler Seite 18) ein rotgelb gefärbter Körper isoliert werden.

Die beiden Analysen stimmten indes nicht auf den gewünschten Menthylester, der Körper enthielt überhaupt kein Menthol. Nun ist es ja schon lange bekannt, dass substituierte Zimtsäuren unter dem Einfluss von Phosphorpentachlorid oder

konzentrierter Schwefelsäure in Indon-, resp. Hydrindonderivate übergehen können, während der freien Zimtsäure diese Neigung nicht eigentümlich ist. So erhielt z. B. B. Roser[1]) aus der Dibromzimtsäure durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure ein Dibromindon:

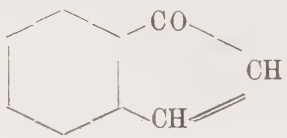
$$C_6H_5-CBr=CBr-COOH \;-H_2O = \begin{matrix} C_6H_4-CO \\ | \quad\quad | \\ CBr=CBr \end{matrix}$$

und aus Dichlorzimtsäure das Dichlorindon:



Körper, die sich vom Indon resp. Indonaphten oder, wie es Roser kürzer nennt, Inden (Indonaphten), dem Grundkohlenwasserstoff des Hydrindes, bezw. des Indols ableiten.

Das Indon selbst

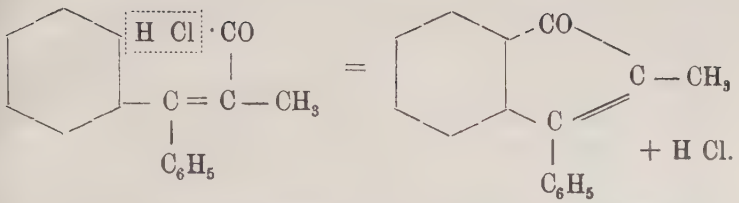


scheint nicht existenzfähig zu sein; bis jetzt wenigstens hat man immer nur ein polymeres, das Truxon $(C_9H_6O)n$ erhalten können. Dagegen sind zahlreiche Derivate bekannt.

Roser und Haselhoff[2]), Zincke[3]), C. Liebermann[4]) u. a. haben eine ganze Reihe Indonabkömmlinge in allen Farbennuancen erhalten, wie ja überhaupt die Indongruppe eine stark farbbildende ist. Da der von mir erhaltene Körper ebenfalls gefärbt ist, so lag die Möglichkeit vor, dass sich auch hier aus dem Chlorid ein solches Indonderivat gebildet hatte, nach der Gleichung:

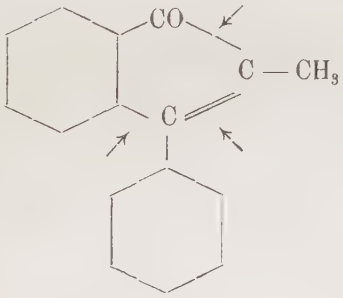
---

[1]) Roser, B. 20, I. 1237.
[2]) Roser, A. 247, 132.
[3]) Zincke, B. 20, 1269; A. 283, 359.
[4]) Liebermann, B. 31, 2079 usw.



In der Tat stimmten die Analysen mit vorstehender Formel gut überein. Die Frage war nun die, ob der Ringschluss erst unter dem Einfluss des Pyridins oder direkt bei der Chlorierung stattgefunden hatte. Die Säure wurde deshalb erneut mit Thionylchlorid behandelt. Die Untersuchung des entstandenen Produktes zeigte, dass bereits fertiges Indon vorlag.

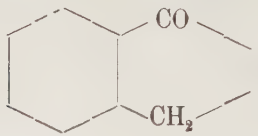
Das Indon durch Oxydation in Phtalsäure zu spalten, gelang nicht, es wurde nur Benzoësäure erhalten, indem die Oxydation wie nachstehend skizziert verlief:



es wurden fast quantitativ zwei Mol. Benzoësäure erhalten. Farbe und das Semicarbazonderivat lassen den Körper zweifellos als das 2,Methyl-3,Phenylindon oder β - Methyl-γ-Phenylindon erscheinen.

Prinzipiell ist das Verhalten des α-Methyl-β-Phenylzimtsäurechlorids ja nicht neu; neu ist aber, dass ein solches Chlorid spontan und quantitativ in ein Indonderivat übergeht, so dass wir das Säurechlorid gar nicht erst in die Hand bekommen haben. Meines Wissens ist ein derartiger Fall noch nicht beobachtet worden; wenigstens von den vielen substituierten Zimtsäuren, die in diesem Laboratorium her-

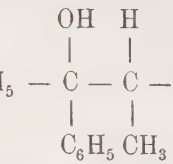
gestellt und chloriert wurden, hat bisher noch keine einzige eine derartige Neigung verraten. Erst ganz kürzlich hat Herr Wolfsleben im hiesigen Laboratorium gleichfalls ein solches Verhalten beobachten können. Beim Destillieren des α-Benzyl-Phenylbuttersäurechlorids (noch nicht veröffentlicht) ging dieses durch Abspaltung von Chlorwasserstoff in ein Hydrindonderivat über, von der Konstitution :



immerhin reagierte hier nur ein Teil des Chlorids in dieser Weise und erst beim Erhitzen auf höhere Temperatur. Es wurden dann noch weitere Methoden versucht, um zu dem gesuchten α-Methyl-β-Phenylzimtsäure-Menthylester zu gelangen, sie verliefen jedoch resultatlos.

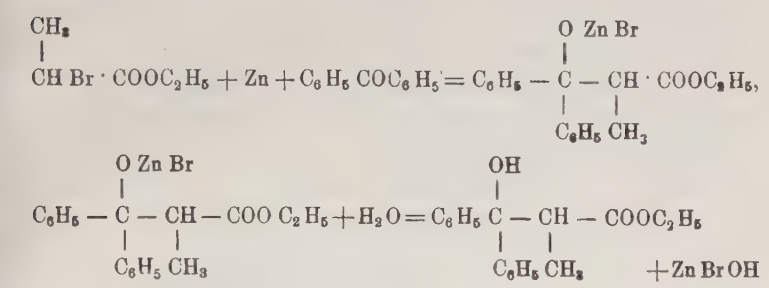
Experimenteller Teil.

Aethylester der α-Methyl-β.-Oxy-β-Phenylzimtsäure.



Wie bereits erwähnt, war das Verhalten der α-Methyl-β-Phenylzimtsäure von den von Busolt u.a. dargestellten substituierten Zimtsäuren ein auffallend abweichendes. Es zeigte sich dies schon bei der Darstellung ihres Oxyesters. Während die bis jetzt nach der Reformatzky'schen Methode dargestellten Oxyester ausnahmslos leicht und ohne Schwierigkeit in guter Ausbeute erhalten werden konnten, ging die Gewinnung des α-Methyl-β-Oxy-β-Phenylzimtsäureäthylesters in lohnender Menge nicht ohne vielfaches Modefizieren und zeitraubender Versuche vor sich. Die Darstellung aus Benzophenon, α-Brompropionsäureäthylester und Zink, in Ben-

zol oder besser in Benzol und Toluol geben folgende Formeln wieder:



Der α-Brompropionsäureäthylester wurde nach den Angaben von Zelinsky[1]) aus Propionsäure, Brom und amorphem Phosphor hergestellt. Es empfiehlt sich, den Phosphor vorher zu trocknen und das Reaktionsgemisch möglichst häufig zu schütteln. Das Arbeiten im direkten Sonnenlicht wirkt gleichfalls Ausbeute verbessernd. Zum Gebrauch wurde das zwischen 156° und 159° übergehende Destillat verwandt. Es sei gleich hier betont, dass die Ausbeute an Oxyester, ausser vom genauen Arbeiten, abhängig ist von der Reinheit der benutzten Reagentien. Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch von $^2/_3$ Benzol und $^1/_3$ Toluol angewendet. Zahlreiche Versuche hatten nämlich folgendes gezeigt. Benutzte man als Lösungsmittel Benzol, so wirkten die Ingredienzien überhaupt nicht oder nur ganz wenig aufeinander ein. Ersetzte man das Benzol durch Toluol, so trat zwar eine sehr heftige Reaktion ein, die aber trotz Kühlung zum grossen Teil ein harziges Produkt lieferte, was wiederum die Ausbeute beträchtlich verschlechterte.

Es empfiehlt sich ferner, die zur Reaktion nötigen Zinkspähne zuvor mit Bromwasserstoffsäure anzuätzen, da beobachtet worden war, dass dies gleichfalls zur Verbesserung der Ausbeute beiträgt. Die Zinkspähne durch Magnesiumspähne zu ersetzen, erwies sich nicht von Vorteil. Auch ist es nicht rentabel, mehr als 20 gr Benzophenon auf einmal zu verarbeiten. Ein grosser Ueberschuss an Zink und Brom-

[1]) Zelinsky, B. 20, I. 2026.

ester ist wegen der auftretenden Reduktionswirkungen zu vermeiden. Ferner ist ein Hauptaugenmerk darauf zu richten, dass die Reaktion durchaus ruhig verläuft, was man am besten durch folgendes Operieren erreicht:

20 gr Benzophenon, 24 gr α-Brompropionsäureäthylester und 8 gr Zinkspähne (angeätzt und getrocknet) werden mit 40 ccm wasserfreiem Benzol und 20 ccm Toluol etwa eine Stunde am Rückflusskühler, zunächst, ohne dass man das Kühlwasser laufen lässt, gekocht. In dem Masse, wie das Benzol durch das Kühlrohr verdunstet, geht die Reaktion langsam vor sich, nur daran erkennbar, dass sich die Reaktionsflüssigkeit allmählich gelb und schliesslich immer dunkler färbt. Erst, wenn fast die Hälfte des Lösungsmittels verdunstet ist, bezw. das Reaktionsgemisch schon dunkelbraune Farbe angenommen hat, was etwa nach $^1/_2$ Stunde der Fall ist, lässt man das Kühlwasser laufen und erhält noch ca. $^1/_2$ Stunde in schwachem Sieden. Nach dem Erkalten wird mit eisgekühlter verdünnter Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleiben schwach gefärbte, kantige Stäbchen. Es wurden auf diese Weise bis zu 64 % der theoretischen Ausbeute erhalten, während bei weniger genauem Arbeiten nur 20—25 % Ausbeute erzielt werden. Der Ester kommt aus Alkohol, je nach Konzentration, in langen dünnen oder kurzen dicken, weissen Nadeln heraus. Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol 101 – 102°. Die Analyse stimmte auf die Formel $(C_6H_5)_2C.OH.CH.CH_3COOC_2H_5$.

0.1216 gr S.gaben 0.3378 gr CO_2 und 0.0805 gr H_2O.

$C_{18}H_{20}O_3$ Ber. C 76,02 H 7,09 %

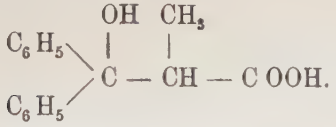
Gef. C 75,77 H 7,41 %.

Der Oxyester ist leicht löslich in Aether, Benzol, Toluol, Petroläther u. s. w., in Alkohol löst er sich leicht beim Erwärmen, in Wasser ist er unlöslich. Er zeichnet sich durch grosse Beständigkeit gegen verseifende und mehr noch gegen wasserabspaltende Reagentien aus. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit prächtig dunkelgrüner Farbe, beim Verdünnen mit Wasser fällt wieder der unveränderte Ester.

Eisessig, Ameisensäure u. a. greifen ihn auch bei längerem Kochen nicht an. Selbst nach sechsstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° im geschlossenen Rohr, wurde der Ester unverändert zurückerhalten. Auch durch Erwärmen mit Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid erlitt er keine nennenswerte Veränderung. Erst beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid trat Reaktion ein, die zur Verkohlung führte.

α-Methyl-β-Oxy-β-Phenylzimtsäure.

(α-Methyl-Diphenylhydracrylsäure).



Es ist oben schon bemerkt worden, dass der Oxyester sich den gewöhnlichen Verseifungsmitteln gegenüber äusserst widerstandsfähig zeigte. Durch 24 stündiges Kochen mit 42%iger Methylalkoholischer Kalilauge konnte die Oxysäure nur in geringer Menge erhalten werden. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:2) wirkte überhaupt nicht ein. Etwas bessere Resultate wurden erzielt durch dreistündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure (spec. Gew. 1,19) im geschlossenen Rohr. Es wurde so ein Körper erhalten, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol unter vorherigem Sintern bei 182° schmolz. Die Analyse bestätigte den Körper als Oxysäure:

0.1309 gr S. gaben 0,3587 gr CO_2 und 0,0791 gr H_2O.
$C_{16}H_{16}O_3$. Ber. C 74,96 H 6,29 %
Gef. C 74,74 H 6,76 "

Die Oxysäure bildet weisse, mikroskopisch feine Nadeln. In Aether, Benzol, Alkohol und in den meisten anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich, in Wasser auch beim Erwärmen unlöslich. Dagegen ist sie leicht löslich in Alkalien. Die durch Verseifen mit Salzsäure erzielte

Ausbeute war indess so unzureichend, dass sie für die Darstellung grösserer Mengen Oxysäure nicht in Betracht kam. Ich versuchte es deshalb, aus dem Oxyester zuerst Wasser abzuspalten, in der Annahme, dass die Verseifung dann glatter von statten gehen würde. Diesen Versuchen gegenüber zeigte sich der Ester aber noch viel hartnäckiger. Die Wasserabspaltung wurde auf folgende Weisen versucht:

1. Durch Kochen mit Eisessig.
2. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat.
3. Durch sechsstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr.
4. Erhitzen mit stärkster Ameisensäure.
5. Behandeln mit konz. Schwefelsäure.

Nach allen diesen Versuchen konnte auch nicht die Spur eines neuen Körpers gefunden werden. Ebenso unzugänglich zeigte sich der Körper gegen chlorierende Mittel.

Während der Oxyester gegen Eisessig, Ameisensäure und Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen sich als durchaus beständig erwies, zeigte es sich, dass die Verseifung überraschend gut von statten geht, wenn man eine Mischung von Eisessig und verdünnter Schwefelsäure verwendet.

Hierbei findet gleichzeitig Wasserabspaltung statt, so dass man nach dieser Methode vom Oxyester direkt zur ungesättigten Säure gelangt. (Siehe Einleitung).

α-Methyl-β-Phenylzimtsäure.

(α-Methyl-Diphenylacrylsäure.)

$$\begin{array}{ccccccc} C_6H_5 & - & C & = & C & - & COOH \\ & & | & & | & & \\ & & C_6H_5 & & CH_3 & & \end{array}$$

Als bestes Verseifungsverfahren hat sich schliesslich folgendes bewährt: 9 gr Oxyester werden in 150 gr Eisessig durch Kochen gelöst (Rückflusskühler) und allmählich mit 75 gr verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) versetzt. Hierauf wird noch weitere 3—4 Stunden gekocht. Sollte in einer

Probe noch wesentlich viel unveränderter Ester vorhanden sein, daran erkennbar, dass, abgekühlt und mit Wasser verdünnt, sich ein oben schwimmendes Oel abscheidet, so fehlt es an Schwefelsäure; man gibt alsdann noch wenige Kubikcentimeter konz. Schwefelsäure zu und kocht noch einige Zeit. Das Reaktionsgemisch färbt sich meistens etwas grün; sollte die Farbe jedoch zu dunkel werden, so ist zuviel Schwefelsäure vorhanden, weshalb man mit Essigsäure, eventuell auch mit Wasser verdünnt. Nach dem Erkalten kristallisiert die Säure grösstenteils in langen, dünnen Nadeln aus. Den Rest erhält man durch Fällen mit viel Wasser. Man lässt absitzen, filtriert und löst in Natronlauge. Da das Natriumsalz schwer löslich ist, so muss man ziemlich stark verdünnen und schwach erwärmen. Zur Entfernung unveränderten Esters schüttelt man die alkalische Lösung mit Aether aus. Nach dem Trennen vom Aether wird mit Mineralsäure gefällt, filtriert und aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: es wurden etwa 7 gr (berechnet 7,5 gr) reiner Säure vom Sm. 163° erhalten.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

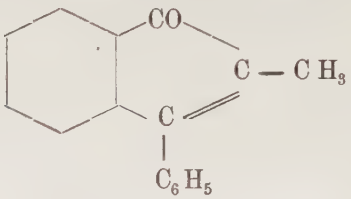
I. 0,1370 gr S. gaben 0,4072 gr CO_2 und 0,0772 gr H_2O.
II. 0,1027 gr S. gaben 0,3034 gr CO_2 und 0,0549 gr H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2$	Ber.	C. 80,64	H 5,92 %
	I. Gef.	C. 81,06	H 6,30 %
	II. Gef.	C. 80,57	H 5,98 %.

Die α-Methyl-β-Phenylzimtsäure bildet unter dem Mikroskop prächtige, weisse, durchscheinende Prismen. In den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich. In Alkohol löst sie sich beim Erwärmen leicht auf, er eignet sich am besten zum Umlösen. In Wasser ist die Säure unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure lösst sie sich, wie der Oxyester, mit dunkelgrüner Farbe. Ammoniak und Alkalien lösen die Säure beim Erwärmen ziemlich leicht auf, nur schwer dagegen die Erdalkalien.

Ihre Salze sind sämtlich ziemlich schwer löslich. Das Natrium- und Kaliumsalz werden erhalten durch Auflösen der Säure in Natron- oder Kalilauge durch Erwärmen; beim Erkalten scheiden sich die Salze als weisse, schimmernde Blättchen ab.

β-Methyl-γ-Phenylindon.



3 gr Säure wurden mit 15 gr Thionylchlorid am Steigrohr auf dem Wasserbad erwärmt, bis keine Dämpfe von Chlorwasserstoff mehr entweichen. Dabei hatte sich die Reaktionsflüssigkeit stark rotgelb gefärbt. Nach dem Abkühlen wurde das überschüssige Thionylchlorid durch Erwärmen im Vakuum verjagt; hierbei hinterblieb ein rötlich gefärbter Rückstand, der alsbald kristallinisch wurde. Da derselbe, wenn auch schwach, nach Säurechlorid roch, so wurde der Körper zur Veresterung in reinem Pyridin gelöst und mit der berechneten Menge Menthol auf dem Wasserbad erwärmt. Es fiel auf, dass keine deutliche Ausscheidung von salzsaurem Pyridin stattfand; gleichwohl wurde zur Untersuchung unverändertes Menthol und Pyridin mit Wasserdampf übergetrieben, der Kolbenrückstand ausgeäthert, der Aetherrückstand zur Entfernung von unveränderter Säure mit Sodalösung geschüttelt und schliesslich mit Wasser gewaschen. Zur Beseitigung der stark rotgelben Farbe der Verbindung wurde mehrmals in verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gekocht, ohne dass jedoch eine bemerkenswerte Entfärbung zu erreichen gewesen wäre. Der Körper wurde hierbei in flachen Blättchen, die konstant bei 86—87° schmolzen, erhalten. Bei der Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge war deutlicher Geruch nach Menthol wahrzunehmen. Gleichwohl zeigten die Kohlenwasserstoffbestimmungen, dass nicht der gesuchte Ester vorlag.

I. 0,1506 gr S. gaben 0,4790 gr CO_2 und 0,0725 gr H_2O
II. 0,1203 gr S. gaben 0,3847 gr CO_2 und 0,0586 gr H_2O

Berechnet auf den Menthylester:

$C_{26}H_{32}O_2$	Ber.	C 82,93	H 8,57 %
	I. Gef.	C 86,80	H 5,39 „
	II. Gef.	C 87,21	H 5,44 „

Es konnte hier unter Austritt von Chlorwasserstoff nur Ringschluss stattgefunden haben:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C = C - CO - \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \qquad\quad C_6H_5CH_3 \end{array}$$

wie ja dies schon in ähnlicher Weise bei substituierten Zimtsäuren beobachtet worden war (siehe theoretischer Teil dieser Arbeit). In der Tat stimmten die Analysen mit den auf diese Formel berechneten Werten gut überein:

$C_{16}H_{12}O$. Ber. C 87,24 H 5,49 %

Dass Analyse II so gut übereinstimmende Resultate aufweist, beruht wohl nur auf Zufall; denn der Körper enthielt, wie oben gezeigt, Spuren von Menthol. Es war von vornherein wahrscheinlich, dass das Indonderivat schon bei der Chlorierung entstanden ist; denn sonst hätte bei dem Veresterungsversuch in Pyridin starke Ausscheidung von salzsaurem Pyridin stattfinden müssen. Um diese Vermutung sicher zu stellen, wurden 3 gr Säure erneut mit Thionylchlorid behandelt, und das erhaltene Produkt aus wasserfreiem Benzol umgelöst. Es zeigte alle Eigenschaften der zuvor erhaltenen Verbindungen und bildet rotgelbe Blättchen (unter dem Mikroskop), die bei 86—87° schmelzen. Obendrein wurde auch der so erhaltene Körper einer Analyse unterworfen.

0,1166 gr S. gaben 0,3718 gr CO_2 u. 0,0572 gr H_2O

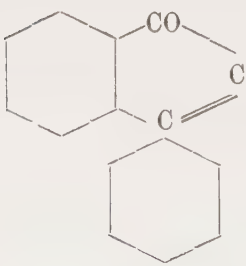
$C_{16}H_{12}O$	ber.	C 87,24	H 5,49 %
	gef.	C 86,96	H 5,48 „

Das β-Methyl-γ-Phenylindon ist in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser und Alkalien unlöslich. Mit Wasserdämpfen ist es nur sehr schwer flüchtig.

Bei dem Versuch der Esterdarstellung ging bei der Wasserdampfdestillation nur wenig der gefärbten Verbindung über. Die Darstellung des Indonderivates gelingt auch mit Phosphortrichlorid. In diesem Falle wird aber ein Teil als eigentümlich riechendes, rotes Oel erhalten, wahrscheinlich ein Styrolenderivat. Die Quantität desselben war nicht gerade bedeutend, weshalb eine nähere Untersuchung unterblieb.

Oxydation des-β-Methyl-γ-Phenylindons.

Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,20, schwimmt das Indonderivat oben auf und wird auch bei längerem Kochen nicht angegriffen. Starke Salpetersäure, vom spec. Gew. 1,52 führt es dagegen leicht in Benzoësäure über, und zwar entstehen 2 Mol. Benzoësäure, die fast quantitativ erhalten werden konnten. Das Indonderivat in Phtalsäure zu spalten, gelang nicht. Die Oxydation verläuft stets derart, dass die beiden Phenylgruppen in Benzoësäure, der Rest $CH_3 - C\equiv$ wahrscheinlich zu Essigsäure oder CO_2 oxydiert wird:

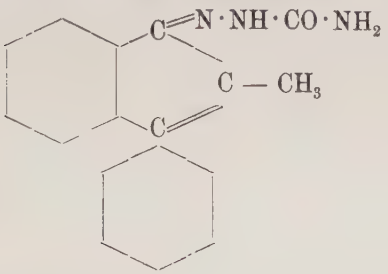


$$\rightarrow 2\,C_6H_5\,COOH + CH_3\,COOH$$

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat führte sowohl in saurer, als auch in wässriger und alkalischer Lösung zu schmierigen Produkten. Nur in wässriger Lösung konnte auch hier in geringen Mengen Benzoësäure nachgewiesen werden.

Zur Charakterisierung der $=CO$ Gruppe wurde das Semicarbazon dargestellt.

β-Methyl-γ-Phenylindon-Semicarbazon.



2 gr des Indonderivates in Alkohol gelöst, wurden mit 2 gr Semicarbazidchlorhydrat und 2 gr Kaliumacetat in wenig Wasser bis zur Lösung gekocht und dann noch etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Beim Erkalten kommt das Semicarbazon in schönen, rotgelb gefärbten Kristallen heraus. Ausbeute quantitativ. Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkristallisieren 200—201°.

0,1206 gr S. gaben 0,3241 gr CO_2 und 0,0596 gr H_2O.
0,1308 gr S. gaben 17,8 cm N (15°,730 mm).
$C_{17}H_{15}ON_3$. Ber. C 73,59 H 5,45 N 15,19 %
Gef. C 73,29 H 5,53 N 15,23 „

Das Semicarbazon stellt unter dem Mikroskop viereckige unregelmässige Blättchen dar. Es ist in den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel schwer löslich, ausgenommen Alkohol, in dem es sich beim Erwärmen ziemlich leicht löst, und der deshalb zum Umkristallisieren geeignet ist; in Wasser ist das Semicarbazon unlöslich.

III.

Die Oxime des Benzalaçetophenons.

Theoretischer Teil.

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzalaçetophenon sind verschiedene Oxime beobachtet worden, in Bezug auf deren Eigenschaften und Entstehungsbedingungen sich die Angaben der verschiedenen Autoren teilweise widersprechen.

Die Ersten, die sich mit der Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzalaçetophenon befassten, waren Rupe und Schneider[1]). Sie erwärmten eine alkoholische Lösung des Ketons mit $1\,^1/_2$ Mol. salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Natronlauge drei Stunden auf dem Wasserbade und erhielten nach dem Erkalten durch Fällen mit Eiswasser und mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol einen Körper vom Schmelzpunkt 107 bis 108°.

Die Analyse desselben stimmte auf die Formel

$$C_6H_5 - CH{:}\ CH - \underset{\underset{N.OH}{\|}}{C} - C_6H_5$$

das Oxim des Benzalaçetophenons. Dieser Körper addiert in Chloroformlösung Brom, und wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in seine Komponenten Hydroxylamin und Keton zerlegt.

---

[1]) Rupe und Schneider, B. 28,965.

Als die Autoren an Stelle des Benzalaçetophenons dessen Salzsäureadditionsprodukt, das Chlorketon $C_6H_5.CH.Cl.CH_2.CO.C_6H_5$ anwandten und analog verfuhren, erhielten sie einen Körper, der schon bei 73° schmolz und sich von dem vorherigen noch dadurch unterschied, dass er kein Brom anlagert und durch Kochen mit verdünnten Säuren nicht zerlegt wird. Die Analyse zeigte, dass diese Verbindung mit der obigen isomer ist. Auf Grund seines Verhaltens wurde diesem Körper die Konstitution eines Diphenyldihydroisoxazols zugesprochen, dessen Bildung nachstehende Formel veranschaulicht:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH\,Cl-C_6H_5 \\ \quad | \\ C_6H_5-CO \end{array} + NH_2OH = \begin{array}{l} CH_2-CH-C_6H_5 \\ \quad | \quad \diagdown O \\ \quad C=N \diagup \\ \quad | \\ \quad C_6H_5 \end{array} + H_2O + HCl.$$

Einige Male erhielten Rupe und Schneider anstatt des Dihydroisoxazols eine ganz andere Verbindung vom Schmelzpunkt 190°. Sie unterschied sich von letzterer noch dadurch, dass sie Brom addiert. Gegen Säuren ist sie ebenfalls beständig. Genauere Untersuchungen konnten mit dieser Verbindung, wegen Mangels an Material, nicht angestellt werden.

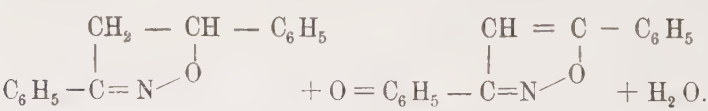
C. Goldschmidt[1]), der sich etwa zu gleicher Zeit mit dieser Untersuchung befasste, erhielt auf die nämliche Weise aus Benzalaçetophenon und salzsaurem Hydroxylamin beim Kristallisieren aus Benzol zwei Reaktionsprodukte, von denen das eine bei 68°, das andere bei 140° schmolz. Goldschmidt gibt an, dass das höher schmelzende Oxim beim Liegen in das niedriger schmelzende übergeht. Weitere Untersuchungen sind mit diesen beiden Körpern von Goldschmidt offenbar nicht angestellt worden.

Ausführlicher hat dann Clauss[2]) die Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzalaçetophenon studiert. Der Autor er-

[1]) Goldschmidt B. 28,986.

[2]) Clauss J. pr. Ch. 54,407 (1896).

hielt dabei stets drei Einwirkungsprodukte, die, wie er angibt, stets nebeneinander entstehen, einerlei, ob nur gelinde oder bis zum Kochen erhitzt wird, und ob man mit einem Ueberschuss an Alkali oder in ganz neutraler Lösung arbeitet. Selbst wenn man nur die genau berechnete Menge oder noch weniger salzsaures Hydroxylamin anwendet, und das letztere tropfenweise zu dem überschüssigen Keton zutreten lässt, erhält man immer die gleichen Umsetzungsprodukte, und zwar in vorwiegender Menge jene aus zwei Mol. Hydroxylamin und einem Mol. Keton. Die erste von ihm durch fraktionierte Kristallisation erhaltene Verbindung vom Schmelzpunkt 73° war identisch mit der Goldschmidtschen bei 68° schmelzenden Substanz und dem von Rupe und Schneider aus dem β-Chlor-ω-Benzylaçetophenon und Hydroxylamin erhaltenen Produkt vom Sm. 73°. In Uebereinstimmung mit den letzteren beiden Autoren bezeichnet Clauss diese Verbindung als α-γ-Diphenyldihydroisoxazol. Es gelang ihm auch, die Beziehungen zum Isoxazol experimentel nachzuweisen, insofern er bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig das bei 140° schmelzende α-γ-Diphenylisoxazol erhielt:



Des weiteren erhielt Clauss zwei Körper, von denen der eine bei 150°, der andere bei 180° schmolz. Beide sind in Alkalien löslich, geben mit Essigsäureanhydrid Açetylverbindungen und werden bei der Oxydation mit Chromsäure in Isoxazol übergeführt. Die Analysen zeigten, dass die beiden Verbindungen isomer sind und Additionsprodukte von je ein Mol. Benzylidenacetophenonoxim und ein Mol. Hydroxylamin darstellen. Schliesslich hat sich noch Henrich[1]) mit den Oximen des Benzalaçetophenons beschäftigt. Bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzal-

[1]) Henrich, A 351, 179.

açetophenon in alkalischer Lösung erhielt er eine bei 75° schmelzende Verbindung. Dieselbe liess sich nicht nach Beckmann umlagern. Bei der Reduktion dieses Körpers wurde das 1,3-Diphenylpropylamin-Chlorhydrat erhalten:

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} \cdot C_6H_5$$

und dasselbe dann in das Pikrat, Chloroplatinat und in das weinsaure Salz übergeführt. Dieser Körper ist übrigens identisch mit den von den anderen Forschern erhaltenen bei 68° bezw. 73° schmelzenden Verbindungen. Auf Grund des Reduktionsergebnisses glaubt Henrich diesen Körper als Oxim ansprechen zu müssen. Offenbar hat er die oben erwähnten Arbeiten von Rupe-Schneider und Clauss nicht gekannt, welche einwandfrei beweisen, dass das bei 73° bezw. 75° schmelzende Umsetzungsprodukt ein Diphenyldihydroisoxazol ist. Der Körper gibt keine für Oxime charakteristische Reaktionen. Dass er bei der Reduktion Diphenylpropylamin liefert, kann wohl nicht viel besagen; denn es ist nicht einzusehen, warum nicht auch das Diphenyldihydroisoxazol bei der Reduktion in das Diphenylpropylamin übergehen kann, nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ | \quad \diagdown \\ C_6H_5 - C = N \diagup O \end{array} + 6H = \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 - CH - NH_2 \end{array} + H_2O$$

Beim Kochen von salzsaurem Hydroxylamin und Benzalaçetophenon in saurer Lösung erhielt Henrich einen zweiten Körper, der bei 115—116° schmolz. Dieses Produkt liess sich in das Chlorhydrat verwandeln, gab ein Açethylderivat und ein Phenylcyanatadditionsprodukt. Bei der Reduktion wurde der gleiche Körper wie oben erhalten. Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure führte dieses Oxim in das isomere Diphenyldihydroisoxazol über. Auch die Umlagerung nach Beckmann gelang mit dieser Verbindung, wobei sie in Zimtsäureanilid übergeführt wurde:

$$C_6H_5-CH=CH-\underset{\underset{N\cdot OH}{\|}}{C}-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5CH=CH-\underset{\underset{NH\cdot C_6H_5}{|}}{CO}$$

Wie ich im experimentellen Teil nachgewiesen habe, ist dieser Körper identisch mit dem, den Rupe und Schneider bei 107—108° schmelzend gefunden haben. Aus den von diesen beiden Autoren und von Henrich gemachten Beobachtungen ergibt sich, dass diese Verbindung das eigentliche und einzige einfache Oxim darstellt.

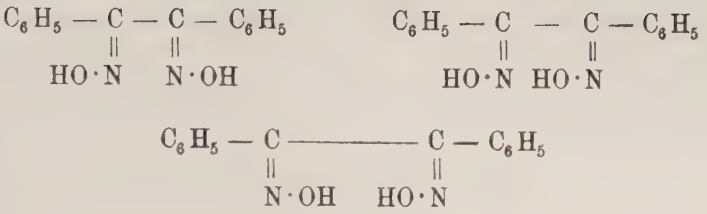
Im Sinne der Hantsch-Werner'schen Theorie, deren Grundzüge hier kurz angedeutet sein mögen, sind zwei verschiedene Mono- und zwei Dioxime des Benzalacetophenons zu erwarten. Als Grundgedanke dieser Theorie findet sich bekanntlich die Annahme, dass die drei Valenzen des Stickstoffs nicht immer in einer Ebene liegen, sondern dass sie vielmehr nach drei Ecken eines Tetraeders gerichtet sind, an dessen vierter Ecke sich das Stickstoffatom selbst befindet. Ist dieses nun an ein anderes Atom, z. B. an Kohlenstoff doppelt gebunden, so gibt es für die Lage der dritten Bindung zwei Möglichkeiten, sie werden in projizierter Schreibweise durch folgende Formeln angedeutet:

$$\begin{array}{c} R-C-R_1 \\ \| \\ N-X \end{array} \qquad \text{u.} \qquad \begin{array}{c} R-C-R_1 \\ \| \\ X-N \end{array} .$$

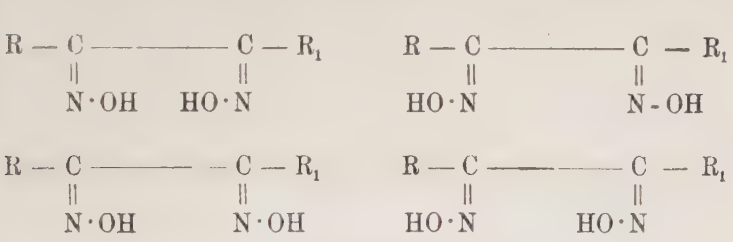
Theoretisch kann hierbei Isomerie nur dann auftreten, wenn die beiden mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen von einander verschieden sind. In der Tat sind auch nur in solchen Fällen Isomere aufgefunden worden.

Sind in einer Verbindung zwei doppelt gebundene Stickstoffatome vorhanden, so wächst natürlich die Anzahl der möglichen Isomeren, bis auf drei, wenn die mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen gleich sind, und vier, wenn dieselben ungleich sind.

So z. B. sind drei verschiedene Benzildioxime

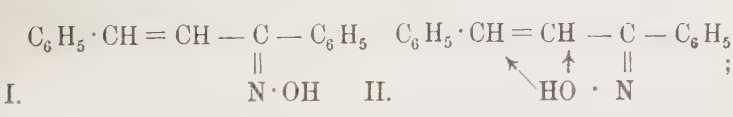


und vier Kampferchinonoxime möglich und auch bekannt (letztere nur schematisch angedeutet):

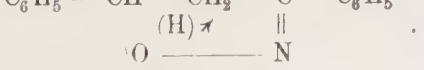


Freilich sind die verschiedenen möglichen Isomeren nicht immer alle existenzfähig. In manchen Fällen ist die eine Form so unbeständig, labil, dass sie sich in eine andere, beständigere, stabile Form umlagert.

Nach vorstehender Theorie sind zwei isomere Benzalacetophenonmonoxime zu erwarten:



indess ist bis jetzt nur eines bekannt, dem wahrscheinlich die Formel I zuzuerkennen ist, insofern, als an Stelle des Oxims der Formel II das isomere Diphenyldihydroisoxazol erhalten wird:



Auch das Oxim der Formel I lässt sich durch konz. Schwefelsäure in diesem Sinne umlagern, während es durch verdünnte Säuren in seine Komponenten Hydroxylamin und Keton gespalten wird:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH = CH - \underset{\underset{\displaystyle N \cdot OH + H_2.}{\overline{\qquad\qquad\qquad\qquad}}}{\underset{\|}{C}} - C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad O \end{array} .$$

Von den Benzalacetophenondioximen sind zwei zu erwarten:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH - CH_2 - C - C_6H_5 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\quad NH \qquad\quad N - OH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5 - CH - CH_2 - C - C_6H_5 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\quad NH \quad HO - N \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad OH \end{array} .$$

Von dem einen ist anzunehmen, dass es in einen Ring übergeführt werden kann:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - CH_2 - C - C_6H_5 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\quad NH - \overset{\cdots\cdots}{\underset{\cdots\cdots}{OH\,H}}O - N \end{array} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 - CH - CH_2 - C - C_6H_5 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad \| \\ - H_2O = \quad HN - O - N \end{array}$$

Dieser Körper würde zu der noch wenig bekannten Klasse der Azoxazine gehören.

Von besonderer Wichtigkeit zur Erkennung der Oxime ist die Beckmann'sche Umlagerung geworden.

Behandelt man nämlich ein Oxim mit PCl_5 oder mit HCl in Eisessig, so lagert es sich in das isomere Anilid um. Folgende Formeln sind geeignet, diese merkwürdige Tatsache zu erklären. Durch Einwirkung von PCl_5 auf das Oxim wird zunächst die OH-Gruppe durch Cl ersetzt, z. B.:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH : CH - C - C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad N \cdot OH \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH : CH - C - C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad N \cdot Cl \end{array} .$$

Körper, bei denen das Chloratom am Stickstoff sitzt, pflegen jedoch sehr unbeständig zu sein. Es findet Platzwechsel des Chlors mit der benachbarten, hier Phenylgruppe statt:

$$\begin{array}{l} -C-C_6H_5 \\ \| \\ N\cdot Cl \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} -C-Cl \\ \| \\ N\cdot C_6H_5 \end{array} ,$$

und durch Behandeln mit Wasser entsteht daraus das Anilid, in diesem Falle Zimtsäureanilid:

$$C_6H_5\cdot CH=CH-\underset{\underset{N\cdot C_6H_5}{\|}}{C}-Cl + H_2O = C_6H_5-CH=CH-\underset{\underset{NH\cdot C_6H_5}{|}}{CO}$$

In anderen Fällen ist es geglückt, mittelst dieser Umlagerung aus homocyklischen zu heterocyklischen Verbindungen zu gelangen, z. B. wurde aus dem Oxim des Hydrindons das Hydrocarbostyril erhalten.

Experimentelles.

Um über die Entstehungsbedingungen, Existenz und Identität dieser verschiedenen Verbindungen Gewissheit zu verschaffen, haben wir die Versuche nachgemacht und sind dabei zu folgendem Resultat gekommen. Von den genannten Körpern existieren vier, vom Schmelzpunkt 75°, 115—116°, 150—151° und 218°; dieselben entstehen alle gleichzeitig nebeneinander und im wechselnden Mengeverhältnis, wenn man das Hydroxylamin in neutraler Lösung auf das Benzalacetophenon einwirken lässt. Dabei ist, wie schon Claus beobachtet hat, die Temperatur ohne Einfluss auf die Bildung der verschiedenen Isomeren, und auch die Dauer des Erhitzens bedingt nur die Menge der Gesamtausbeute, nicht aber die der einzelnen Isomeren. Durch 4—5 stündiges Kochen äquivalenter Mengen salzsauren Hydroxylamins,

Natronlauge und Benzalacetophenons in alkoholischer Lösung erhält man nach dem Erkalten, durch Zusatz von viel Wasser, eine dicke ölige Masse, die man zur Trennung der Isomeren von einander filtriert und direkt mit viel Petroläther unter Zugabe von wenig Benzol kocht. Hierbei bleibt ein Teil ungelöst, der, mit Alkohol und Wasser gewaschen, nach dem Trocknen bei 218° unter vorherigem Sintern schmilzt. Dieser Körper war einer der beiden Claus'schen Dioxime. Gleich nach dem Filtrieren der Petrolätherlösung schied sich beim Erkalten ein dickes Oel ab, von dem sofort getrennt wurde. Das Filtrat von diesem wurde eingeengt und hierbei der, nach nochmaligem Kristallisieren aus Benzol unter vorherigem Sintern bei 115—116° schmelzende Körper, das eigentliche Oxim erhalten. Es bildet weisse, lange Kristalle, die, ausser in Wasser, in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Wenn Claus in seiner Abhandlung über die genannten Oxime schreibt, dass er das einfache Oxim des Cinnamo-Phenons bei allen seinen Versuchen nicht in die Hände bekommen hat, so ist dies um so auffallender, als gerade dieses Oxim, wie jetzt auch Henrich[1]) gezeigt hat, neben dem hochschmelzenden Körper (218°) in ziemlicher Menge entsteht, und auch von Rupe und Schneider, deren Arbeit Claus bekannt war, als Hauptprodukt erhalten wurde.

Das abgeschiedene Oel des ersten Filtrates wurde in Benzol gelöst. Nach einigem Stehen schied sich daraus in geringer Menge eine ziemlich schmierige Verbindung ab, die schliesslich nach weiterem Kristallisieren bei 75° schmolz und das bekannte Diphenyldihydroisoxazol darstellt. Aus dem eingeengten Filtrat hiervon wurde eine klebrige Masse erhalten. Auf Ton getrocknet und nochmals aus Benzol umgelöst, schmolz sie bei 135—175°, und erst nach mehrmaligem weiteren Behandeln mit Benzol konnte sie konstant unter vorherigem Sintern bei 150—151° schmelzend erhalten werden, indess nur in recht bescheidener Menge.

[1]) Henrich, A. 351, 179.

Zum Vergleich wurden noch die Arbeiten von Henrich nachgemacht. Verfährt man genau nach dessen Vorschriften, so erhält man in der Tat die beiden niedrig schmelzenden Produkte in vorwiegender Menge. Doch auch in diesen Fällen ist die Bildung der beiden höher schmelzenden Verbindungen nicht ganz zu vermeiden, wenngleich sie so in weit geringerem Masse entstehen als in neutraler Lösung, und es ist auch merkwürdig, dass Henrich dieselben übersehen hat, was sicherlich nicht der Fall gewesen wäre, wenn er die Arbeit von Claus gekannt hätte.

Wie im ersten Teil dieser Arbeit, so wurde auch hier versucht, die Isonitrosogruppe durch den Semicarbazidrest zu ersetzen:

$$C_6H_5 - CH : CH - \underset{\underset{N \cdot OH + NH_2}{\|}}{C} - C_6H_5 \quad - NH \cdot CO \cdot NH_2.$$

Alle diesbezüglichen Versuche blieben indess erfolglos, was freilich für die Konstitution der beiden Körper ohne Einfluss ist; denn es sind ja nur wenige Oxime dieser Weckselwirkung zugänglich.

Die Entstehungsbedingungen für die beiden zu 150° und 218° schmelzenden Verbindungen konnten noch nicht festgelegt werden. In verhältnismässig grösserer Menge entstehen sie nur, wenn man in neutraler Lösung arbeitet. Unter dieser Bedingung erhält man jedoch ein derartiges Konglomerat von Verbindungen, dass man durch das unbedingt erforderliche öftere Kristallisieren grosse Verluste erleidet.

Da so die beiden Substanzen in unzureichender Menge erhalten wurden, konnten sie noch nicht genauer untersucht werden.

Doch sollen die Arbeiten in diesem Laboratorium fortgesetzt werden.

Ubersichtstabelle über die Entstehung der Oxime des Benzalacetophenons in neutraler Lösung:

I. Reaktionsprodukt ein dickes Oel.

Beim Kochen mit Petroläther:

bleibt ungelöst: → II. Körper vom Sm 218°

aus der Petrolätherlösung → III. ein dickes Oel, beim Erkalten aus der Lösung ausgeschieden.

aus dem eingeengten Filtrat von III. kristallisiert IV. Oxim vom Sm 115-116°

Das Oel III in Benzol gelöst:

daraus kristallisiert: → V. Diphenyldihydroisoxazol Sm 75° und aus dem Filtrat von V. VI. Körper v. Sm 150-151°

Kurze Zusammenstellung der Resultate:

Teil I.

1. Hauptergebnis: Es gelingt nur in wenigen Fällen die Oximgruppe der Hydroxamsäuren durch den Semicarbazidrest zu ersetzen.

Darstellung von:

2. Der Benzsemicarbazonsäure.
3. Açetylderivat der Benzsemicarbazonsäure.
4. Valeriansäuresemicarbazid.
5. Semicarbazid der Açethydroxamsäure.
6. Zimtsäuresemicarbazid.
7. Açetylderivat der Zimtsemicarbazonsäure.
8. Phenylessigsäuresemicarbazid.
9. Methazonsäuresemicarbazid.

Teil II.

Darstellung von:

1. Aethylester der α-Methyl-β-Oxy-β-Phenylzimtsäure.
2. α-Methyl-β-Oxy-β-Phenylzimtsäure.
3. α-Methyl-β-Phenylzimtsäure.
4. β-Methyl-γ-Phenylindon.
5. β-Methyl-γ-Phenylindon-Semicarbazon.
6. Oxydation des β-Methyl-γ-Phenylindons.

Teil III.

A. Hauptergebnis: Bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzalacetophenon werden vier Umsetzungsprodukte erhalten:

1. Das Diphenyldihydroisoxazol. Sm. 75°.

2. Ein Monoxim des Benzalacetophenons Sm. 115—116°.
3. Körper vom Sm. 150—151°.
4. Körper vom Sm. 218°.

B. In der Literatur sind zu streichen bezw. zu korrigieren:

1. Oxim von Rupe-Schneider Sm. 107—108° ist identisch mit dem Oxim vom Sm. 115—116°.
2. Rupe-Schneider, Körper vom Sm. 190° ist zu streichen.
3. Goldschmidt, Körper vom Sm. 68° ist identisch mit Körper Sm. 75°.
4. Goldschmidt, Körper vom Sm. 140° ist zu streichen.

Lebenslauf.

Ich, Franz Fiedler, bin geboren am 9. Dezember 1883 zu Bad-Salzbrunn in Schlesien als Sohn des Konditoreibesitzers August Fiedler und dessen Ehefrau Marie geb. Kolenda.

Nachdem ich 1901 an der städtischen Realschule zu Freiburg i. Schles. die Reifeprüfung bestanden hatte, bezog ich die Universität Breslau, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Nach bestandenem Verbandsexamen und Absolvierung des Einjähr.-Freiw. Dienstes wandte ich mich 1907—1909 der Praxis zu.

Im Sommer-Semester 1909 wurde ich an der Universität Basel immatrikuliert, wo ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe im Wintersemester 1912 meine Studien abschloss. Während meines Studiums in Breslau und Basel besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

R. Abegg, Ahrens, F. Fichter, Aug. Hagenbach, W. Herz, Th. Kozak, Ladenburg, Nietzki, Rupe, Sackur, Stern, Volz, Zickendraht.

Allen diesen Herren Professoren und Dozenten danke ich bestens für die empfangene Anregung und Förderung.